Ueber

Nitro- und Amidoverbindungen

des

Diphenylmethans, Benzophenons

und einige weitere Abkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doktorwürde in den Naturwissenschaften

vorgelegt

der

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

von

Emil Haase

aus Rönsahl (Westfalen).

Tübingen,

L. Fr. Fues'sche Buchdruckerei

(W. Armbruster & O. Riecker)

1891.

Ueber

Nitro- und Amidoverbindungen

des

Diphenylmethans, Benzophenons

und einige weitere Abkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doktorwürde in den Naturwissenschaften

vorgelegt

der

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

von

Emil Haase

aus Rönsahl (Westfalen).

Tübingen,

L. Fr. Fues'sche Buchdruckerei

(W. Armbruster & O. Riecker)

1891.

Von der Fakultät angenommen am 18. Februar 1891.

Seiner

lieben Mutter

in dankbarer Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0094

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Staedel im chemischen Laboratorium der grossherzoglich technischen Hochschule zu Darmstadt ausgeführt. Ich habe mich während der Ausführung derselben stets der freundlichsten Unterstützung des Herrn Professor Staedel durch Rat und That zu erfreuen gehabt, und es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die Nitrierung des Diphenylmethan's hat nach den Untersuchungen von Staedel und Prätorius [1]) im Wesentlichen ein Dinitroprodukt vom Schp. 183° ergeben, daneben war das Auftreten eines isomeren Dinitrodiphenylmethan's vom Schp. 118°, das aber nur in ganz geringer Menge erhalten wurde, beobachtet worden. Ferner wurde ein Tetranitrodiphenylmethan vom Schp. 172° gefunden. Aus Benzophenon waren durch die Untersuchungen Staedel's „Ueber Ketone der aromatischen Reihe“ [2]) 2 isomere Dinitrobenzophenone dargestellt, die durch direkte Nitrierung des Benzophenons erhaltbar waren. Das Ziel meiner Arbeiten, die ich auf Veranlassung des Herrn Professor Staedel unternommen, war nun einmal, das bei 118° schmelzende Dinitrodiphenylmethan in grösserer Menge zu gewinnen, und die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen dasselbe entsteht, und sodann diesen Körper in seinen Abkömmlingen zu untersuchen; endlich, die aus den beiden Dinitrodiphenylmethanen durch Oxydation erhaltenen Dinitrobenzophenone mit den aus Benzophenon durch direkte Nitrierung erhaltenen Dinitrobenzophenonen, sowohl für sich, als in ihren Derivaten zu vergleichen.

Die Ausführung dieser Arbeiten hat nun den gewünschten Erfolg gehabt. Durch Nitrierung von Diphenylmethan in später zu beschreibender Weise, gewann ich das bei 118° schmelzende Dinitrodiphenylmethan in

1) Annalen der Chemie Bd. 194. S. 363 u. ff.
2) Ann. der Chemie Bd. 194. S. 349 u. ff.

grösserer Menge. Ich habe daraus ein Diamidodiphenylmethan vom Schp. 87° gewonnen. Durch Oxydation des Dinitrodiphenylmethans erhielt ich ein Dinitrobenzophenon vom Schp. 196—197°, dessen Amidoprodukt bei 128—129° schmilzt. Mit Leichtigkeit entstehen aus den Amidoprodukten die entsprechenden Acetylverbindungen. Aus dem Diamidobenzophenon wurde noch durch Diazotirung das entsprechende Dioxybenzophenon vom Schp. 142° erhalten. Da dieses Dioxybenzophenon im Schmelzpunkte übereinstimmte mit einem gleichen Produkte, welches von Michael [3]) durch Condensation von Phenol und Salicylsäure mittels Zinntetrachlorid erhalten, so wurde letzteres in beschriebener Weise dargestellt, und bei der Vergleichung als identisch mit unserem Dioxybenzophenon gefunden. Da nun Michael bei seinem Dioxybenzophenon die Stellung der beiden Hydroxyle als eine Para-Orthostellung nachgewiesen hat, so ist damit auch für unser Phenol die Constitution ermittelt.

Durch Nitrierung von Benzophenon erhielt ich die schon länger bekannten beiden Dinitrobenzophenone, das eine schmelzend bei 148 — 149°, das andere bei 188°, aus denen die entsprechenden Diamido- und Dioxybenzophenone dargestellt wurden. Aber neben diesen beiden Dinitrobenzophenonen wurde noch ein drittes isomeres Dinitrobenzophenon vom Schp. 126° gefunden, das bisher nicht bekannt war. Aus diesem wurde gleichfalls ein neues Diamidobenzophenon und Dioxybenzophenon erhalten.

Zur Unterscheidung der isomeren Dinitrobenzophenone und ihrer Abkömmlinge, hat Staedel die früher dargestellten durch Vorsetzung von α, β und γ gekennzeichnet. Die beiden hinzugekommenen Reihen wären

1) Americ. Chem. Journ. Vol. 5. 1883—1884. S. 81 u. ff.

dementsprechend als δ- und ε-Reihe zu bezeichnen, und zwar wird das aus Diphenylmethan gewonnene, neue Dinitrobenzophenon mit den damit im Zusammenhange stehenden Körpern, das Vorzeichen δ erhalten, während das neue aus Benzophenon gewonnene Dinitroprodukt mit ε zu bezeichnen wäre. Eine Tabelle am Ende dieser Ausführungen wird die Reihen in ihren Beziehungen zu einander in übersichtlicher Darstellung zeigen.

Nitrierung des Diphenylmethans.

Bei meinen wiederholten Versuchen, das zu meinen Arbeiten erforderliche Diphenylmethan darzustellen, habe ich sehr verschiedene Ausbeuten gehabt. Es sei mir daher gestattet, das Verfahren hier kurz anzuführen, bei welchem ich ein recht günstiges Resultat erhalten habe. Das vorher fractioniert destillierte, käufliche Benzylchlorid wurde in einem geräumigen, ganz trockenen Rundkolben, der mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade verbunden war, mit der siebenfachen Menge seines Gewichts ganz trocknem Benzol verdünnt. Auf 200 Gr. Benzylchlorid wurden 80 Gr. frisches reactionsfähiges Aluminiumchlorid verwendet, und davon die Hälfte von vornherein auf einmal zugegeben. Falls nach einiger Zeit die Salzsäureentwicklung noch nicht eintrat, wurde die Reaction durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet. Einmal im Gange schreitet die Reaction von selbst voran. Unter heftigem Sieden des Benzols entwickelten sich Ströme von Salzsäuregas. Beim Nachlassen der Reaction wurde in Portionen der Rest des Aluminiumchlorids zugegeben und sobald die Salzsäureentwicklung nur noch eine schwache war, die Reaction durch Erhitzen des Wasserbades bis zum Sieden des Benzols zu Ende geführt, bis sich nur noch unbedeutende

Mengen von Salzsäure entwickelten. Während des ganzen Vorgangs wurde der Kolben öfter geschüttelt. Nach dem Erkalten des schwarzbraun gefärbten Reactionsprodukts wurde anfangs vorsichtig wegen der starken Erwärmung, sodann mehr Wasser zugefügt und gut durchgeschüttelt. Die Benzol-Schicht wurde von der wässerigen im Scheidetrichter getrennt, und erstere sodann im Wasserbad destilliert. Der Rückstand wurde darauf im Fractionierkolben der Destillation unterworfen. Die zwischen 250—270° siedende Fraction wurde wieder gesondert destilliert, und der zwischen 261—263° siedende Anteil als Diphenylmethan aufgefangen. Die Ausbeute betrug in den besten Versuchen 75% der theoretischen. Eine Verdünnung des Benzylchlorids mit Schwefelkohlenstoff, wie sie zur Darstellung des Triphenylmethans mittels der Friedel-Krafft'schen Reaktion empfohlen ist, ergab bei meinem Versuch eine geringere Ausbeute, als die starke Verdünnung mit Benzol, wie oben beschrieben.

Um grössere Mengen Nitroprodukt zu erhalten, wurden von vornherein 400 Gr. Diphenylmethan der Nitrierung unterworfen. Die Nitrierung geschah in der Weise, dass je 20 Gr. festes, etwas zerdrücktes Diphenylmethan in kleinen Portionen langsam, unter öfterem kräftigen Durchschütteln in die 5 bis 6 fache Menge Salpetersäure vom sp. G. 1,53, die durch Eiswasser gekühlt war, eingetragen wurde. Die anzuwendende Salpetersäure wurde, um sie von Untersalpetersäure möglichst zu befreien, längere Zeit mit einem durch Chlorcalcium und Schwefelsäure getrockneten, kräftigen Luftstrom behandelt, der mit einer guten Saugpumpe durchgesaugt wurde. Als Nitriergefässe dienten geräumige Erlenmeyerische Kolben, die der Kühlflüssigkeit wegen ihres breiten Bodens eine weite Angriffsfläche darbieten, an-

dererseits auch ein kräftiges Durchschütteln ohne Verspritzen gestatten. Vor jedesmaligem Hineinbringen des Kohlenwasserstoffs wurde die Salpetersäure in Bewegung gesetzt, wodurch das Diphenylmethan rasch verteilt wurde. Das Eintragen der ersten Portionen des Diphenylmethans war stets von einer heftigen Reaktion begleitet. Die Salpetersäure färbte sich braunrot und reichliche Dämpfe von Untersalpetersäure entwickelten sich. Mit dem weiteren Eintragen wurde jedesmal gewartet, bis wieder vollständige Abkühlung eingetreten war. Nachdem die grösste Menge des Diphenylmethans eingebracht, wurde die Salpetersäure durch Ausscheidung von Nitroprodukten dickbreiig, doch verflüssigte sich die Masse durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wieder. Nachdem auch der Rest des Diphenylmethans eingetragen, wurde noch einige Minuten stehen gelassen, dann gelinde erwärmt, bis sich das Nitroprodukt wieder gelöst hatte, und in einen Kolben mit kaltem Wasser unter bisweiligem kräftigem Umschütteln des Kolbens eingegossen. Eigentümlich war bei dem Eingiessen des Nitroprodukts in Wasser, der auch von Prätorius erwähnte Geruch nach Nitrobenzol, der sich entwickelte. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Nitroprodukt von dem salpetersäurehaltigen Wasser gesondert. Dasselbe war gelbrötlich und von teigiger Consistenz. Um es von den letzten Resten der noch eingeschlossenen Salpetersäure zu befreien, wurde selbiges unter einem Strahle fliessenden Wassers noch einige Zeit durchknetet, bis sich eine saure Reaktion nicht mehr nachweisen liess.

Das gesamte Nitroprodukt wurde darauf in einem Mörser mit starkem Alkohol durchknetet, um ihm das eingeschlossene Wasser zu nehmen, und es für die Behandlung mit Äther tauglich zu machen. Der so vor-

bereitete Körper wurde alsdann in einem Kolben mit Äther übergossen, und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Der Äther färbte sich tiefbraun und wurde von dem Nitroprodukt nach dem Erkalten mit der Saugpumpe rasch getrennt. Nach viermaligem Auskochen des Nitrokörpers mit Äther war derselbe pulverig und beinahe ganz weiss geworden. Die vereinigten ätherischen, tiefbraungefärbten Auszüge wurden destilliert, und hinterliessen eine beträchtliche Menge eines dickölig-harzigen Körpers.

Das von den harzigen Bestandteilen befreite, krystallinische Nitroprodukt zeigte sich in Alkohol sehr schwer löslich, etwa im Verhältnis 1:60, und krystallisierte daraus in prächtigen, langen, irisierenden weissen Nadeln. In Eisessig war dasselbe verhältnismässig leicht löslich (1:5), doch schied es sich daraus sehr schnell wieder aus. Um die Lösung filtrieren zu können, bedurfte es der 15—20fachen Menge heissen Eisessigs. Die ganze Menge des vorhandenen Nitroprodukts wurde in der genügenden Menge Eisessig in Lösung gebracht und in ein vorher erwärmtes Becherglas filtriert. Sehr bald schon schieden sich lange prächtig irisierende, weisse Nadeln aus, und nach dem Erkalten war fast das ganze Nitroprodukt ausgeschieden. Indess traten neben den Nadeln noch eine zweite Art Krystalle auf, deutlich unterschieden von der ersten Art, und von derber, spiessiger, prismenähnlicher Form. Nach der Trennung der Krystalle von der Mutterlauge, und nachdem der noch anhängende Eisessig durch Stehen der Krystalle über Ätzkalk weggenommen war, wurde ein Teil der dicken, prismatischen Krystalle durch Auslesen mit der Pinzette gesammelt. Sie zeigten den Schmelzpunkt 172°. Die langen, feinen Nadeln schmolzen bei 183°, und stellen das bekannte α-Dinitrodiphenyl-

methan dar. Die Trennung der beiden verschiedenen Krystallarten war durch Krystallisation aus Eisessig nur schwierig zu bewerkstelligen, weil sie in der Löslichkeit nur unbedeutende Unterschiede boten. Ein besseres Resultat gab die Behandlung mit Benzol. Beim Auflösen des Gemisches der beiden Krystallprodukte in Benzol unter langsamem Erwärmen auf dem Wasserbade, und unter öfterem Bewegen des Kolbens, löste sich das α-Dinitrodiphenylmethan zuerst auf, während die kompakten Prismen mit wenig Nadeln allein zurückblieben. Durch Abgiessen der Lösung und wiederholtes Umkrystallisieren des Rückstandes wurde eine vollständige Trennung erreicht. Der in Eisessig in undeutlichen Prismen krystallisierende Körper nimmt in Benzol, worin er allerdings recht schwer löslich ist, die Form prachtvoller, zwar nicht grosser, aber regelmässiger, rhombischer Säulen mit Pyramidenendflächen an, die stets gelblich gefärbt sind. Ich erhielt von diesen Krystallen 40 Gr., während von dem aus Benzol in derben, spröden, schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisierenden α-Dinitrodiphenylmethan 160 Gr. erhalten wurden.

In seiner Arbeit „zur Kenntnis des Diphenylmethans“ [1]) giebt Doer an, ausser dem bei 183° schmelzenden Dinitrodiphenylmethan noch ein bei 172° schmelzende von ihm Isodinitrodiphenylmethan genannte Isomeres gefunden zu haben. Anfänglich glaubte ich diesen von Doer beschriebenen Körper vor mir zu haben, indem der von mir erhaltene Körper auch insofern mit dem von Doer gefundenen übereinstimmte, als er wenig über sein Schmelzpunkt erhitzt sich unter Braunfärbung und Explosionserscheinungen zersetzt. Indess eine Bestimmung

1) Inaugural-Dissertation. Zürich 1872.

des Stickstoffgehalts erwies diesen Körper als eine Tetranitroverbindung, und als identisch bei Vergleichung der Eigenschaften mit dem von Staedel untersuchten Tetranitrodiphenylmethan [1])

0,5914 Subst. gab. 84,1 Cbc. N. b. 20° C. u. 748 Mm. B.
gef. N = 16,17% berechnet 16,09% N.

Dieser Körper in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert, ergab das bei 225° schmelzende Tetranitrobenzophenon. Bei den verschiedentlichsten Methoden, die ich bei der Nitrierung des Diphenylmethans befolgt, habe ich kein anderes bei 172° schmelzendes Nitroprodukt erhalten als die Tetranitroverbindung, und man wäre geneigt anzunehmen, in Anbetracht der Übereinstimmung des Schmelzpunktes und Vergleichung der Eigenschaften, dass Doer's Bestimmung seines Körpers als Dinitroverbindung auf Irrtum beruhe.

Unter den krystallinischen Abscheidungen der eingeengten Mutterlaugen des α-Dinitrodiphenylmethans beobachtete ich bei der Krystallisation derselben aus Benzol neben den Nadeln des α-Dinitrodiphenylmethans noch kompakte Krystalle, gelbgefärbt, und von tafel- oder säulenförmiger Gestalt, und mit hübsch ausgebildeten Flächen und Kanten. Sie zeigten den Schmelzpunkt 118—119°. Durch mühsames, oftmals wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol, und vorsichtiges Abscheidenlassen der schwerer löslichen, und daher zum grössten Teil zuerst sich abscheidenden Nadeln und Auslesen der kompakten Krystalle, gelang es mir, von diesem Körper 6—7 Gramm zu erhalten. Derselbe ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus in farblosen, etwas undeutlich prismatischen Krystallen; leichter noch wie

1) Annalen der Chemie Bd. 218. S. 339.

in Alkohol ist derselbe in Eisessig und Benzol löslich. Aus Benzol krystallisiert er in flachsäulenförmigen oder tafelförmigen, flächenreichen Krystallen, aus Eisessig in Form flacher Prismen. Er schmilzt aus den verschiedenen Lösungsmitteln krystallisiert constant bei 118—119° und ohne Zersetzung. Zwei vorgenommene Stickstoffanalysen ergaben den einem Dinitrodiphenylmethan entsprechenden Stickstoffgehalt.

1) 0,3869 Substz. gab. 38,5 Cbc. N. b. 19° C. u. 750 Mm. B. = 11,28% N; berechnet = 10,85% N.

2) 0,28345 Substz. gab. 28,5 Cbc. N. b. 16° C. u. 752 Mm. B. = 11,25% N: berechnet — 10,85% N.

In dem vorstehenden Körper ist demnach das gesuchte Isomere des α-Dinitrodiphenylmethans gefunden. Indem sich von demselben das δ-Dinitrobenzophenon ableitet, so wollen wir ihn in Folgendem zur Unterscheidung von dem α-Dinitrodiphenylmethan als δ-Dinitrodiphenylmethan bezeichnen.

In der Hoffnung, aus den beim Nitrieren des Diphenylmethans entstandenen und durch Auskochen mit Äther von den krystallinischen Anteilen getrennten, beträchtlichen Quantitäten ölig-harzigen Körpers, grössere Mengen von dem δ Dinitrodiphenylmethan zu erhalten, wurde derselbe auf verschiedene Weise behandelt, um denselben zur Krystallisation zu bringen. In Anbetracht der geringen Ausbeute an Nitroprodukt nämlich, das bis jetzt isoliert war, im Vergleich zur Menge des verarbeiteten Diphenylmethans, mussten diese Produkte zweifellos noch grössere Mengen Nitrokörper enthalten. So wurde zunächst zur Reinigung der harzigen Produkte, während mehrerer Tage ein kräftiger Wasserdampfstrom hindurchgeleitet, nachher dann die benzolische Lösung einer Kälte-

mischung ausgesetzt: indess wurde Krystallinisches nicht erhalten. Da sich gezeigt hatte, dass durch Auskochen mit Ligroin eine, wenn auch nicht sehr grosse Menge von krystallischen Körpern, in Lösung ging und beim Erkalten auskrystallisirte, so behandelte ich die ganze Menge der harzigen Teile mit grossen Mengen Ligroin bei Wasserbadwärme, doch war auch hier die Ausbeute an krystallinischem Produkt nur unbedeutend. Überhaupt scheint die Behandlung des harzigen Körpers unter Anwendung von Wärme ganz unvorteilhaft zu sein. Versuche zeigten mir, dass längeres Stehen mit einer nicht sehr grossen Menge Äther in der Kälte unter bisweiligem Durchschütteln ein besseres Resultat gab. Nach 3 bis 4 maliger Erneuerung des tiefbraun gefärbten, mit Harz gesättigten Äthers war die Masse krümelig und pulverig geworden. Der mit Harz beladene Äther wurde dann abgesaugt und die krümelig-krystallinische Masse noch einmal mit Äther verrieben, um die noch eingeschlossenen Harzmengen für den Äther zugänglich zu machen. Auch längere Berührung mit kleinen Mengen Eisessig ergab eine krystallinische Abscheidung. Die beste Behandlung aber ist die mit Äther. Es wurden auf diese Weise noch 60 bis 70 Gr. eines grauweissen, krystallinischen Pulvers erhalten. Letzterer Körper weicht aber in seinen Eigenschaften von den bisher gefundenen Nitroprodukten des Diphenylmethans beträchtlich ab. Derselbe ist in Benzol äusserst leicht, fast zu gleichen Teilen löslich, und lassen sich daraus deutlich ausgeprägte Krystalle nicht erhalten. Beim freiwilligen Abdunsten der benzolischen Lösung bleiben undeutliche Krystallkrusten zurück. In Eisessig ist er ebenfalls ziemlich leicht löslich, und krystallisiert derselbe daraus erst nach längerem Stehen in weissen Nadeln. Das beste Lösungsmittel zur

Krystallisation ist Alkohol. Das gesamte Nitroprodukt wurde mit der 12 bis 15fachen Menge Alkohol übergossen und auf dem Wasserbade unter öfterem Schütteln in Lösung gebracht. Beim Erkalten der filtrierten Lösung schied sich fast die ganze Menge in schönen, etwas gelb gefärbten Nadeln aus. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden diese Nadeln farblos und seideglänzend. Sie zeigten den constanten Schmelzpunkt 109 — 110°. Später fand ich, dass dieser Körper in grösster Menge neben dem bei 172° schmelzenden Tetranitrodiphenylmethan entsteht, wenn man in folgender Weise nitriert. Man trägt das Diphenylmethan in die 6—7 fache Menge Salpetersäure vom sp. G. 1,53, die durch Eiswasser gekühlt, langsam ein und erwärmt nachher die Salpetersäure eine Stunde lang auf ca. 50° C. auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird in viel Wasser gegossen, wobei sich das Nitroprodukt in dickköliger Form ausscheidet. Dasselbe gesammelt, wird mit wenig Alkohol im Mörser durchgeknetet, um das Wasser zu entfernen, und alsdann mit Äther übergossen unter öfterem Durcharbeiten mit einem Glasstabe. Nach wenigen Stunden ist das Nitroprodukt fest und krystallinisch geworden, der Äther ist nur gelb gefärbt, und solche braungefärbten, harzig-öligen Produkte, wie sie früher beschrieben, waren nicht entstanden. Die Trennung der bei 109 — 110° schmelzenden Verbindung von der Tetranitroverbindung des Diphenylmethans gelingt leicht mit Alkohol oder Eisessig, da das Tetranitrodiphenylmethan schwer löslich ist. Drei angestellte Stickstoff-Analysen von diesem zu verschiedenen Zeiten gewonnenen Körpers ergaben im Mittel 14,5% Stickstoff.

1) 0,3559 Substz. bracht. 44 Cbc. N. b. 10° C. u. 751.5 Mm. B. = 14,6% N.

2) 0,4273 Substz. bracht. 51,5 Cbc. N. b. 10° C. u. 758 Mm. B. = 14,39% N.

3) 0,3940 Substz. bracht. 51,2 Cbc. N. b. 22° C. u. 749 Mm. B. = 14,5% N.

Dieser Stickstoffgehalt kommt dem einer Trinitroverbindung (mit 13,86% N.) nahe. Von einer weiteren Untersuchung dieses Körpers wurde abgesehen, da das Programm dieser Untersuchungen vornehmlich die Dinitroverbindungen des Diphenylmethans und Benzophenons bildeten.

Indem der früher beschriebene Nitrierversuch nur wenige Gramm von dem bei 118° schmelzenden δ-Dinitrodiphenylmethan ergeben hatte, und das in grösserer Menge zu erhalten mein besonderes Bestreben war, so habe ich weitere Nitrierversuche angestellt unter Veränderung der Mengen der angewandten Salpetersäure, und unter Anwendung einer Kältemischung. Dabei fand ich, dass unter Anwendung der 4½fachen Menge an Salpetersäure vom sp. G. 1,53 auf 1 Teil Diphenylmethan, und möglichst guter Kühlung des Kolbens in einem Brei, bestehend aus einer gesättigten Kochsalzlösung und zerstampftem Eis, das günstigste Ergebnis erreicht wurde. Das Verfahren ist folgendes: auf 20 Gr. Diphenylmethan, die in einem Versuch bearbeitet wurden, kamen 90 Gr. HNO^3 (sp. G. 1,53). Nachdem der Kolben mit der Salpetersäure die Temperatur der Kältemischung angenommen, wurde mit dem Eintragen des etwas zerkleinerten Diphenylmethans begonnen, und zwar anfangs in kleinen Mengen, wobei zwischendurch oft kräftig geschüttelt wurde. Sobald das Diphenylmethan gelöst war, wurde rasch nacheinander weiter eingetragen. Dämpfe von Untersalpetersäure traten bei dieser Methode der Nitrierung gar nicht auf. Nachdem etwa ⅔ des Diphe-

nylmethans eingebracht, erstarrte die Salpetersäure zu einem dicken gelben Brei durch Ausscheidung von mit der Lupe erkennbaren Nadeln. Ungeachtet letzteren Zustandes wurde auch der Rest des Diphenylmethans eingetragen unter stetiger guter Kühlung und öfterem kräftigen Schütteln. Nachher wurde die dickflüssige Masse, ohne sie durch Erwärmen wieder flüssig zu machen, wie es bei den früheren Nitrierversuchen geschehen, in einen Kolben mit kaltem Wasser gegossen, wobei oft kräftig umgeschüttelt wurde. Das so in dem Wasser ausgeschiedene Nitroprodukt war eine hellgelbe, krümelig-krystallinische Masse, nicht teigförmig, wie bei der ersten Nitrierung. Dieselbe wurde, nachdem sie einige Stunden mit dem Wasser gestanden, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bis keine saure Reaktion mehr nachzuweisen, und alsdann auf Thontellern ausgebreitet, um das noch anhängende Wasser abtrocknen zu lassen. Um die immer noch mitentstandenen, aber im Vergleich zu den früheren Nitrierversuchen bedeutend verringerten Mengen an harzigen Bestandteilen zu entfernen, wurde das rohe Nitroprodukt 2 bis 3 mal mit kaltem Äther geschüttelt. Der erste ätherische Auszug war tiefbraun gefärbt, der dritte dagegen kaum noch gefärbt, während das Nitroprodukt fast rein weiss geworden. Die ätherischen Auszüge schieden bei längerem Stehen in offenem Kloben noch kleine Mengen Nitroprodukt aus, welches hauptsächlich aus dem bei 118° schmelzenden Dinitrodiphenylmethan bestand. Aus den harzigen Rückständen der ätherischen Auszüge konnte ich Krystallinisches nicht mehr erhalten.

Das so gereinigte Nitroprodukt erwies sich bei der Krystallisation als nur aus den beiden isomeren Dinitrodiphenylmethanen bestehend. Die Trennung der beiden begründete ich auf die verhältnismässige Leichtlöslichkeit

des bei 118° schmelzenden δ-Dinitrodiphenylmethans in Alkohol im Vergleich zu dem α-Dinitrodiphenylmethan. Die ganze Menge des Nitroprodukts wurde mit der doppelten Menge seines Gewichts Alkohol übergossen, so dass ein dicker Brei entstand, alsdann erwärmt unter öfterem Umschütteln, und kurze Zeit sieden gelassen. Sodann wurde der heisse Krystallbrei über einer mit Leinwand bedeckten porzellanenen Siebplatte rasch mit einer kräftigen Saugpumpe abgesaugt. Das δ-Dinitrodiphenylmethan ist in dem Alkohol in Lösung gegangen, und scheidet sich aus dem Filtrate beim Erkalten aus. Nachdem der Rückstand von dem ersten Auszug noch einmal mit seinem gleichen Gewicht Alkohol ausgekocht und abgesaugt, ist eine nahezu vollständige Trennung bewerkstelligt. Der auf dem Trichter verbliebene Rückstand ist α-Dinitrodiphenylmethan, und wird durch einmalige Krystallisation aus Essig oder Benzol rein erhalten. Der erste alkoholische Auszug enthält in seiner Abscheidung die Hauptmenge und fast nur δ-Dinitrokohlenwasserstoff, während der zweite Auszug meist auch noch kleine Mengen α-Dinitrodiphenylmethan enthält. Das δ-Dinitrodiphenylmethan wird alsdann durch langsames Abscheidenlassen aus benzolischer Lösung in den schon beschriebenen flächenreichen, säulenartigen Krystallen, die stets etwas gelb gefärbt sind, und oft eine ziemliche Grösse erreichen, erhalten. Ein noch mit den Nadeln des α-Dinitrodiphenylmethan vermengtes δ-Dinitrodiphenylmethan trennt man durch vorsichtiges Abscheidenlassen aus benzolischer Lösung, wobei das δ Dinitrodiphenylmethan meist so ausgeprägte Krystallform annimmt, dass eine Trennung durch Auslesen mit der Pinzette leicht erreicht werden kann. Was die Ausbeute an δ-Dinitrodiphenylmethan nach dieser Methode der Nitrierung an-

betrifft, so beträgt sie nach meinen günstigsten Ergebnissen 20—25% des gesamten Nitroprodukts.

Reduktion der beiden Dinitrodiphenylmethane.

Die Reduktion dieser Nitrokohlenwasserstoffe geschah durch eine konzentrierte Lösung von Zinnchlorür mit der entsprechenden Menge 36prozentiger Salzsäure, indes giebt die Reduktion mit Zinn und Salzsäure gleich gute Resultate.

1. α-Diamidodiphenylmethan aus α-Dinitrodiphenylmethan Schp. 183°.

Die in farblosen irisierenden Nadeln krystallisierende Verbindung wurde fein zerrieben, und in die heisse Lösung des Zinnchlorürs mit der entsprechenden Menge Salzsäure portionenweise unter bisweiligem Umschütteln eingetragen. Die Lösung geht in der siedenden Flüssigkeit rasch von statten, anfänglich unter heftigem Aufschäumen. Nachdem aller Nitrokohlenwasserstoff eingebracht, wurde noch kurze Zeit sieden gelassen, und dabei, um sicher zu gehen, dass eine vollständige Reduktion stattfände, durch Zugeben einiger Stückchen metallischen Zinns eine kurze Wasserstoffentwicklung angeregt. Beim Erkalten schied sich aus der stark sauren Flüssigkeit fast die ganze Menge des entstandenen Zinndoppelsalzes in gelben, regelmässigen Tafeln aus. Durch Absaugen über etwas Glaswolle wurden dieselben von der Mutterlauge getrennt, und schliesslich beide Teile, sowohl die Mutterlauge, wie die Lösung des Zinndoppelsalzes in Wasser, stark mit heissem Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff behandelt zur Ausfällung des Zinns. Die von der Mutterlauge gesonderte Fällung des Zinndoppelsalzes

bietet den Vorteil, dass einmal eine reinere Base erhalten wird, sodann auch fällt das Zinn leichter aus, als wenn das Zinndoppelsalz mit der viel Salzsäure haltigen Mutterlauge gemischt mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Nachdem durch wiederholte Probenahme die vollständige Ausfällung des Zinns konstatiert war, wurde absetzen gelassen, und die klare Lösung durch ein Filter gegossen. Der Schwefelzinn-Niederschlag wurde alsdann wiederholt noch mit heissem Wasser aufgefüllt, gut durchgeschüttelt, wiederum absetzen gelassen und filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden dann in Porzellanschalen eingedampft. Sobald die Lösung des salzsauren α-Diamidodiphenylmethans nur noch ein Volum von etwa 500 Cbc. betrug, schied sich beim Erkalten das δ-Diamidodiphenylmethanchlorhydrat in braungefärbten Blättern oder Tafeln aus. Durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge und Abscheidenlassen wurde noch ein weiterer Teil Chlorhydrat erhalten. Aus der Mutterlauge wurde durch Ausfällen mit kohlensaurem Ammoniak die enthaltene Base gewonnen. Aus dem salzsauren Salz wird die freie Base gewonnen, indem die wässerige Lösung desselben mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon fraktioniert gefällt wird. Beim Eindampfen der Filtrate von der Ausfällung des Zinns entstehen nämlich immer kleine Mengen Zersetzungsprodukte. Um dieselben auszuscheiden, versetzt man die kalte Lösung des salzsauren Diamidodiphenylmethans mit soviel kohlensaurem Ammoniak, bis eine bleibende Trübung entsteht, und lässt kurze Zeit stehen. Dabei scheiden sich die braunen, harzigen Zersetzungsprodukte aus, während aus dem Filtrate bei weiterer Fällung, falls die Lösungen nicht zu konzentriert waren, die Base in glimmerartig glänzenden, weissen Blättern ausfällt. Es ist ratsam, die ausgeschiedene Base nicht

zu lange mit dem kohlensauren Ammoniak in Berührung zu lassen, da sie sich alsdann leicht braun färbt. Das α Diamidodiphenylmethan ist leicht löslich in Alkohol, und krystallisiert daraus auf Zusatz von Wasser in oben beschriebenen Blättern aus, ebenso krystallisiert es auch gut aus heissem Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 85°. Das schwefelsaure Salz krystallisiert in schönen Säulen von gelber Farbe. Es ist im Wasser ziemlich schwer löslich.

Acetverbindung des α-Diamidodiphenylmethans.

3 Gr. Base wurden portionenweise in 6 Gr. Essigsäureanhydrid eingetragen, wobei die Lösung unter starker Selbsterwärmung rasch vor sich geht. Die Acetverbindung beginnt sogleich sich von selbst auszuscheiden in kleinen, körnigen Krystallen. Es wurde darauf noch etwas erwärmt und stehen gelassen; nachher hatte sich die ganze Menge des entstandenen Diacetyldiamidodipheylmethans ausgeschieden. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt. Dieselben erwiesen sich in Alkohol schwer löslich, und schieden sich daraus in schönen kleinen, etwas bräunlich gefärbten, schiefwinkligen, glänzenden Krystallen aus. Bei wiederholtem Umkrystallisieren wurden dieselben farblos. In Benzol ist die Acetverbindung fast unlöslich, doch verhältnismässig leicht löslich in Eisessig, woraus sie in farblosen, tafelförmigen Krystallen sich abscheidet. Die Krystalle schmelzen bei 228°, erweichen jedoch schon einige Grade früher. Der Körper ergab einen Stickstoffgehalt entsprechend einem Diacetyldiamidodiphenylmethan.

0,4424 Substz. ergab. 30 Cbc. N. b. 19° C. u. 750 Mm. B. = 10,25% N; berechnet = 9,93% N.

α-Dioxydiphenylmethan.

Staedel hat im Verein mit Beck[1]) ein Dioxydiphenylmethan dargestellt und zwar durch Schmelzen der Diphenylmethandisulfosäure mit Kalihydrat. Sein Schmelzpunkt lag bei 158°. Die Ausbeute war indes bei dem auf diesem Wege gewonnenen Phenol keine gute, wie ja überhaupt die Ausbeuten bei Darstellung phenolartiger Körper durch Schmelzen der Sulfosalze mit Kali in der Regel keine günstige ist. Es wurde daher versucht, auf dem Diazowege aus dem α-Diamidodiphenylmethan dieses Phenol zu gewinnen. Dabei wurde das Verfahren eingehalten, nach welchem Staedel bei dem α-Dioxybenzophenon [2]) eine beinahe quantitative Ausbeute erhielt, es wurde nämlich die Bildung der Diazoverbindung des α-Diamidodiphenylmethans umgangen, und die Nitritlösung gleich in die siedende Lösung der mit Schwefelsäure angesäuerten Base einfliessen gelassen.

2 Gr. Base wurden in der fünffachen Menge als theoretisch erforderlich, verdünnter Schwefelsäure gelöst, auf 300 Cbc. mit Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung wurde alsdann die genaue, berechnete Menge Natriumnitrit in etwa 50 Cbc. Wasser gelöst, tropfenweise zufliessen gelassen. Unter vorübergehender Rotfärbung der Lösung entwickelt sich lebhaft Stickstoff. Nachdem alles Nitrit eingebracht, wurde noch kurze Zeit sieden gelassen und alsdann durch ein Faltenfilter gegossen. Zersetzungsprodukte waren nur in Spuren entstanden und wurden durch die Filtration beseitigt. Beim Erkalten der Lösung schied sich das α-Dioxydiphenylmethan fast vollständig in schönen perlmutter-

1) Annalen der Chemie Bd. 194. S. 318.
2) Ann. der Chemie Bd. 218. S. 355.

glänzenden weissen Blättern aus. Durch Umkrystallisieren aus angesäuertem Wasser werden sie ganz rein erhalten. Beim längeren Liegen an der Luft färben sich dieselben etwas bräunlich. Sie schmelzen bei 158°. Die Ausbeute ist eine nahezu quantitative. Die trockenen Blätter sind talkartig zähe, schlüpfrig, nicht leicht zu pulvern. In Alkohol und Äther leicht löslich. Aus der Lösung in Kalilauge wird das Phenol durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Letztere Eigenschaft stellt den phenolartigen Charakter dieses Körpers unzweifelhaft fest, und die Übereinstimmung desselben mit dem von Staedel und Beck erhaltenen Phenol geht sowohl aus dem Schmelzpunkt, wie aus der Vergleichung der sonstigen Eigenschaften hervor.

2. δ-Diamidodiphenylmethan aus δ-Dinitrodiphenylmethan Schp. 118—119°.

10 Gramm des Nitrokohlenwasserstoffs wurden fein zerrieben und in eine heisse concentrierte Lösung von 30 Gr. Zinn in Salzsäure, der noch 60 Gr. Salzsäure vom sp. G. 1,19 zugesetzt war, eingetragen. In der siedenden Lösung des Chlorzinns schmolz das Nitroprodukt und ballte sich zusammen, wodurch es dann schwierig in Lösung ging. Es wurde deshalb das Dinitrodiphenylmethan unter kräftiger vorheriger Bewegung des Kolbens jedesmal eingebracht, wobei es sich rasch verteilte, und womit dann eine baldige Lösung und Reduktion verbunden war. Gegen Ende der Reduktion färbte sich die Flüssigkeit etwas bräunlich. Beim Erkalten schied sich das Zinndoppelsalz in glänzenden Blättern aus. Die Weiterbehandlung geschah wie bei dem α-Diamidodiphenylmethan. Nach dem Ausfällen des Zinns und Ein-

dampfen auf ein kleines Volum fällt das Diamidodiphenylmethanchlorhydrat in dicht aufeinandergelagerten, bräunlichen Blättern grösstenteils aus. Mit kohlensaurem Ammon wird aus der Lösung des salzsauren δ-Diamidodiphenylmethans die freie Base in gelblichen, krystallinischen Flocken erhalten. Es empfiehlt sich auch hier zur Entfernung von, beim Eindampfen entstandener harziger Zersetzungsprodukte, die Fällung mit kohlensaurem Ammoniak fraktioniert vorzunehmen. Diese Base ist in Alkohol reichlich löslich und krystallisiert daraus auf Zusatz von viel Wasser in farblosen, perlmutterglänzenden Tafeln aus, ebenso krystallisiert die Base auch gut aus wässriger Lösung. Beim Liegen an der Luft nimmt die Base leicht einen etwas dunklen Farbenton an. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 88°. Die Analyse dieser Blätter ergab Resultate, wie sie einem Diamidodiphenylmethan zukommen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1696 Substz. ergab 0,4900 CO^2
= 78,78% C; berechnet 78,78% C.
und 0,1123 H^2O
= 7,34% H; berechnet = 7,07% H.

Stickstoffbestimmung.

0,2773 Substz. lieferten 34,8 Cbc. N. b. 17° u. 755 Mm B.
= 14,4% N; berechnet = 14,14 % N.

δ-Diacetyldiamidodiphenylmethan.

Bei dem Zusammenbringen des δ-Diamidodiphenylmethans mit Essigsäureanhydrid findet beträchtliche Selbsterwärmung statt, und die entstandene Acetverbindung scheidet sich sogleich von selbst aus. Auch beim Erwärmen über dem Drahtnetz findet keine Lösung wieder

statt, erst auf Zusatz von Weingeist und Erwärmen löst sich die Verbindung und scheidet sich beim Erkalten in hübschen, glänzend-weissen Blättchen aus. Diese haben den Schp. 218—219°. Eine Stickstoffanalyse hatte folgendes Ergebnis:

0,2444 Substz. ergaben 22,5 Cbc. N. b. 19° C u. 746. Mm B. = 10,38% N, berechnet = 9,929% N.

Oxydation der Nitrokörper des Diphenylmethans zu Nitrokörpern des Benzophenons.

Die Verwandlung der beiden Isomeren des Dinitrodiphenylmethans in Dinitrobenzophenone, ebenso wie die des Tetranitrodiphenylmethans in sein entsprechendes Benzophenon geschah in Eisessiglösung mit Chromsäure und gab bei allen glatte und gute Resultate.

1. α-Dinitrodiphenylmethan. In einem Rundkolben wurde dieser Kohlenwasserstoff in der 15fachen Menge heissen Eisessigs gelöst und mit Rückflusskühler verbunden auf dem Sandbade im gelinden Sieden erhalten. Von Zeit zu Zeit wurde soviel krystallisierte Chromsäure eingebracht, dass die ganze Menge die 5fache der berechneten, zur Ketonbildung erforderlichen Menge betrug. Bei jedesmaligem Eintragen von Chromsäure fand besonders anfänglich ein heftiges Aufschäumen und Sieden statt. Bei dem ersten Versuch wurden von Zeit zu Zeit einige Cubikcentimeter der grünen Flüssigkeit herausgenommen und durch Wasser gefällt, die krystallinische Ausscheidung dann aus reinem Eisessig umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle stieg dabei allmählig auf 189°. Nach etwa 12stündigem Erhitzen war die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs in das entsprechende Keton umgewandelt. Beim Erkalten schied

sich letzteres fast vollständig aus, und zwar in prächtigen, nach dem Waschen mit destilliertem Wasser farblosen, oft handlangen, derben Nadeln, von etwas flacher Form. Dieselben wurden mit Hilfe der Saugpumpe von der tiefgrünen Mutterlauge getrennt und alsdann mit Wasser nachgewaschen. Der Schmp. lag bei 189°. Die Eisessigmutterlauge wurde auf ein Drittel abdestilliert, der Rest dann in Wasser gegossen. Auf diese Weise wurde noch eine kleine Menge Keton erhalten, dessen Schmelzpunkt aber stets etwas tiefer lag, als dem reinen Keton entspricht. Das α-Dinitrobenzophenon ist in Eisessig etwas schwerer löslich als der Dinitrokohlenwasserstoff. Die Ausbeute ist eine nahezu quantitative.—

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass ich in einem Falle, wo ich 50 Gr. α-Dinitrodiphenylmethan der Oxydation unterwarf und wobei ich, um eine rasche Oxydation zu erzielen, einen ziemlich bedeutenden Chromsäureüberschuss anwandte und auch die Lösung des Nitrokörpers etwas mehr verdünnte, wie oben beschrieben, neben dem Dinitrobenzophenon noch andere Produkte erhielt. Das aus der Eisessiglösung ausgeschiedene Oxydationsprodukt bestand zum Teil aus breiten, glänzenden Blättern. Das Gemisch schmolz sehr inconstant zwischen 150—170°. Es scheint bei diesem Versuch die Chromsäure neben der oxydierenden Wirkung auf die CH^2-Gruppe des Kohlenwasserstoffs noch weitergehende Wirkungen ausgeübt zu haben. Worin dieselben bestanden, entzieht sich meiner Kenntnis, da der erhaltene Körper keiner weiteren Untersuchung unterzogen wurde.

2. δ-Dinitrodiphenylmethan. Die Oxydation dieses Dinitrokohlenwasserstoffs verläuft in ähnlicher Weise, wie bei dem α-Dinitrodiphenylmethan. Der Nitroprodukt wurde in soviel Eisessig in der Wärme gelöst,

dass es bequem in Lösung ging, und die Flüssigkeit in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben im langsamen Sieden erhalten. An Chromsäure wurde die 4 bis 5fache Menge des theoretischen verbraucht und solche in Portionen eingetragen, jedesmal wenn die rotbraune Färbung der Chromsäure in die grüne des Chromoxyds übergegangen. Das δ-Dinitrobenzophenon verlangt zur Lösung etwa die 3fache Menge an heissem Eisessig als der entsprechende Kohlenwasserstoff und scheidet sich das Oxydationsprodukt schon während dem Sieden aus. An der Menge des ausgeschiedenen Ketons hat man demnach ungefähr einen Maasstab, wieweit die Oxydation vorgeschritten. Nach 8stündigem Sieden war jedesmal die Oxydation beendet. Das ausgeschiedene δ-Dinitrobenzophenon wurde von der grünen Eisessiglösung abgesaugt, mit Wasser die grüne Mutterlauge abgewaschen und die Krystalle aus Eisessig umkrystallisiert. Von der Eisessigmutterlauge wurden zwei Drittel abdestilliert, der Rest in Wasser gegossen, jedoch hatte auch hier der abgeschiedene Körper einen etwas tiefer liegenden Schmelzpunkt als das reine Keton. Das reine, aus Eisessig umkrystallisierte Dinitrobenzophenon stellt farblose, kurze Säulen oder Prismen dar, vom Schp. 196—197°, bei 180° wieder erstarrend. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2528 Gr. Substz. lieferten:
0,5298 Gr. CO^2 = 57,15% C; berechnet = 57,35% C.
u. 0,0709 Gr. H^2O = 3,11% H; berechnet = 2,94% H.

Stickstoffbestimmung.

0,36177 Substz. lieferten 34,1 Cbc. N. bei 119° C. und 743 Mm B. = 10,56% N; berechnet = 10,29% N.

Aus diesen Werten leitet sich ein Dinitrobenzophenon ab.

3. Tetranitrodiphenylmethan Schp. 172°. Die Oxydation dieses Tetranitrokohlenwasserstoffs zu dem entsprechenden Keton erfordert etwas längeres Sieden mit Chromsäure als die Dinitroverbindungen. Der Nitrokörper wurde in der genügenden Menge Eisessig gelöst und mit 5—6mal soviel Chromsäure als theoretisch erforderlich die Oxydation bewerkstelligt. Die allmählig fortschreitende Oxydation lässt sich auch bei diesem Körper bequem daran beobachten, dass das Tetranitrobenzophenon als weit schwerer löslich wie der Kohlenwasserstoff, sich während dem Sieden ausscheidet in kleinen körnigen Krystallen, die in grösserer Menge nachher ein heftiges Stossen der Flüssigkeit verursachten. Nach etwa 15stündigem Sieden war die Oxydation beendet. Beim Erkalten war fast die ganze Menge des gebildeten Ketons ausgeschieden. Dasselbe stellte nach der Trennung von der Mutterlauge schöne, kleine, aber ziemlich dicke Täfelchen dar, mit dem Schp. 225°. Dieselben sind sehr schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Benzol. — Versuche, die angestellt wurden, um das Tetranitrobenzophenon zu reducieren, hatten kein günstiges Resultat. Es geht bei längerem Sieden mit Zinnchlorür, oder mit Zinn und Salzsäure zwar in Lösung, aber mit kohlensaurem Ammoniak wurde in der zinnfreien, eingeengten Flüssigkeit immer nur eine dunkelrote, schmierige Abscheidung erhalten, aus der Krystallinisches nicht zu erzielen war.

Reduktion von α- und δ-Dinitrobenzophenon.

Die Reduktion dieser Körper wurde wie bei den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ebenfalls mit einer con-

centrierten Lösung von Zinnchlorür vorgenommen, und hatte ein gutes Resultat.

1. α-Diamidobenzophenon aus Dinitrobenzophenon Schp. 189°.

Das in farblosen, langen, etwas derben Nadeln krystallisierende Keton wurde fein gepulvert und portionenweise in eine concentrierte Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür mit der erforderlichen Menge Salzsäure (sp. G. 1,19), die in einem Kolben auf dem Drahtnetz vorgewärmt war, eingetragen. Anfänglich löste sich das Nitroprodukt sehr rasch unter heftigem Sieden. Ist die Zinnchlorürlösung verdünnt, so ist ein längeres Kochen behufs Reduktion erforderlich. Unter öfterem gutem Schütteln wurde die Reduktion zu Ende geführt. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbte sich gegen Ende etwas dunkler und verschwand diese Färbung auch nicht, als durch einige Stückchen metallisches Zinn eine Wasserstoffentwicklung in der Flüssigkeit hervorgerufen wurde. Beim Erkalten schied sich das Doppelsalz von Zinnchlorür und dem salzsauren Diamidobenzophenon in glänzenden, dicht zusammenliegenden, weissen Nadeln aus der stark sauren Flüssigkeit aus. In Wasser ist die Zinndoppelverbindung ziemlich leicht löslich und lässt sich daraus gut umkrystallisieren.

Zur Gewinnung der Base aus dem Zinndoppelsalz wurde dasselbe in Wasser gelöst, mit der Mutterlauge vereinigt und in starker Verdünnung mit heissem Wasser, mit Schwefelwasserstoff behandelt. Anfänglich fielen noch reichliche Mengen von braunem Zinnsulfür aus und erst zuletzt schied sich das an seiner gelben Farbe erkennbare Zweifachschwefelzinn aus. Nach 3 bis 4stün-

digem Durchleiten von SH^2 zeigte eine abfiltrierte Probe, nochmals mit Wasser verdünnt, keine Reaktion mehr auf Zinn. Die vereinigten Filtrate von dem gut ausgewaschenen Schwefelzinn wurden in Porzellanschalen eingedampft. Bei Concentration der Flüssigkeit scheidet sich aus derselben beim Erkalten ein beträchtlicher Teil der Chlorids in bräunlich gefärbten, hexagonalen Tafeln aus. Um die freie Base zu gewinnen, filtriert man die Lösung des salzsauren Salzes in eine Lösung von kohlensaurem Ammon. Sind die Lösungen nicht zu concentriert, so fällt gleich eine in feinen, gelblichen Nadeln krystallisierte Base aus. Das α-Diamidobenzophenon ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in gelben, bei wiederholter Krystallisation aber rein weissen Nadeln. Auch in Alkohol ist die Base nicht ganz leicht löslich, sie scheidet sich daraus in etwas derben, schwach bräunlich gefärbten Nadeln aus, am prächtigsten sind die Krystalle aus verdünntem Weingeist, und zwar goldgelbe, glänzende, feine Nadeln. Sie schmelzen bei 239°. In Benzol ist die Base sogut wie unlöslich. Die Ausbeute bei der Reduktion kommt der theoretischen nahe. — Dieses Diamidobenzophenon entsteht auch durch Kochen von Fuchsin mit Salzsäure neben Anilin. Das salzsaure α-Diamidobenzophenon bildet, wie oben gesagt, hexagonale, oft dicke Tafeln. Dasselbe ist in reinem Wasser reichlich löslich und bildet gern übersättigte Lösungen, aus denen das Chlorhydrat beim Reiben der Gefässwandung ausfällt. In viel überschüssiger Säure ist dasselbe schwer löslich. Von dieser Eigenschaft kann man mit Vorteil Gebrauch machen zur Reinigung der Base. Man löst in wenig Wasser das Chlorid auf, und fällt dasselbe durch Zusatz von concen-

trirter Salzsäure. Es scheidet sich das reine Chlorid in kleinen körnigen Krystallen aus.

In einem Überschuss von Schwefelsäure ist die Base leicht löslich, ein saures Salz bildend. Auf Zusatz von Wasser fällt aber das neutrale schwefelsaure α-Diamidobenzophenon als ein weisser Krystallbrei aus. Derselbe wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat in hübschen kleinen, etwas gelblich gefärbten, meist centrisch gruppirten Nadeln aus.

Das oxalsaure α-Diamidobenzophenon entsteht beim Vermischen einer weingeistigen Lösung der Base mit einer Lösung von Oxalsäure in Weingeist. Nach einiger Zeit fällt das Oxalat in fast farblosen, glänzenden Tafeln aus.

α-Diacetyldiamidobenzophenon. In einem kleinen Becherglase wurden einige Gramm der Base mit Acetanhydrid übergossen und durch gelindes Erwärmen über dem Drahtnetz die Reaktion eingeleitet. Sehr bald trat unter heftiger Selbsterwärmung die Einwirkung ein, und die Acetverbindung schied sich von selbst aus. Dieselbe wurde von der Essigsäure und dem überschüssigen Essigsäureanhydrid durch Absaugen getrennt, und in Alkohol unter Erwärmen wieder gelöst. Beim Erkalten schied sich die reine Acetverbindung in farblosen, seideglänzenden Nadeln aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 235°.

0,2537 Substz. lieferten 22 Cbc. N. b. 20° C. u. 750 Mm. B. = 9,78 % N; berechnet = 9,45 % N.

δ-Diamidobenzophenon aus δ-Dinitrobenzophenon Schmelzpunkt 196°.

Die Reduction geschah in gleicher Weise wie bei dem α-Dinitrobenzophenon. Es bietet insofern der Ver-

lauf einen Unterschied, als das Zinndoppelsalz des δ-Diamidobenzophenons in der viel Salzsäure haltigen Flüssigkeit sehr schwer löslich ist. Anfänglich löst sich das Dinitrobenzophenon auf, doch sehr bald schon trübt sich die Zinnchlorürlösung durch Ausscheidung von Zinndoppelsalz. Unter öfterem kräftigen Schütteln des Kolbens wurde alles Keton eingetragen, und nachher die breiige Mischung noch etwa 15 Minuten sieden gelassen, wobei noch einige Stückchen metallisches Zinn hineingeworfen wurden, um durch die angeregte Wasserstoffentwicklung möglichst den letzten Rest des noch vorhandenen Nitrokörpers zu reduciren. Beim Erkalten schieden sich compakte Krystalle der Zinndoppelverbindung von gestreckt tafelförmiger Gestalt aus, und nach dem vollständigen Abkühlen war das Ganze zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Die Mutterlauge wurde von dem Zinndoppelsalz über etwas Glaswolle abgesaugt. Die Mutterlauge enthält nur noch Spuren von Base, weshalb es sich nicht lohnt, dieselbe weiter zu verarbeiten. Das Zinndoppelsalz des δ-Diamidobenzophenons ist in Wasser löslich, doch ist es beträchtlich schwerer löslich als das entsprechende α-Isomere. Die Lösung der δ-Zinndoppelverbindung wurde mit viel heissem Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Falls die zinnfreien Filtrate nicht gar zu viel Flüssigkeit ausmachen, kann man aus denselben gleich mit kohlensaurem Ammon die Base ausfällen, da letztere in kaltem Wasser nur wenig löslich ist. Dabei scheidet sich das δ-Diamidobenzophenon in prächtigen gelben Nadeln aus. Nach der Trennung derselben von der Mutterlauge wurde letztere mit Salzsäure angesäuert, und, um die kleine Menge noch gelöster Base zu gewinnen, eingedampft und mit kohlensaurem Ammon ausgefällt. Um die Base ganz rein zu gewinnen,

wurde dieselbe noch einmal aus heissem Wasser krystallisirt. In dieser Form stellt das δ-Diamidobenzophenon prachtvolle glänzende strohgelbe Nadeln dar, vom Schp. 128—129°, leicht löslich in Alkohol, und daraus mit Wasser fällbar. Aus 17 Gr. Dinitrobenzophenon wurden 9,5 reine Base erhalten (theoretisch 12,5 Gr.), aus 20,° Gr. in einem andern Versuche 11,8 Gr.

Um rasch eine gewisse Menge Base zu erhalten, kann man auch so verfahren, dass man die wässrige Lösung des Zinndoppelsalzes in eine concentrirte Lösung von gelbem Schwefelammon giesst unter Umrühren, den Niederschlag dann mit siedendem Wasser behandelt. Aus dem Filtrate fällt dann das δ-Diamidobenzophenon in oben beschriebener Form aus.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

1) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,23208 Substz. ergaben

0,6252 Gr. CO^2 = 73,419% C; berechnet = 73,58% C.

und 0,1191 Gr. H^2O = 5,701% H; berechnet 5,66% H.

2) Stickstoffbestimmung.

0,2572 Substz. lieferten 30,5 Cbc. N. b. 18° C u. 750 Mm, B. = 13,51% N; berechnet = 13,21% N.

δ-Diacetyldiamidobenzophenon. Unter beträchtlicher Selbsterwärmung löst sich die Base in Essigsäureanhydrid und die Lösung färbt sich bräunlich. Um die Reaktion vollständig zu machen, wurde noch einige Augenblicke erwärmt und nach dem Erkalten Wasser zugegeben wobei die Acetverbindung krystallinisch ausfällt. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge abgesaugt und aus Weingeist umkrystallisirt. Sie stellen so hübsche, dicke, weisse, rhombische Tafeln dar. Dieselben schmelzen bei 128—129° unter Gasentwicklung, und einmal ge-

schmolzen gewesen, schmelzen sie erst wieder bei 168°. Es scheint demnach mit dem Schmelzen eine Zersetzung verbunden zu sein. Auffallend ist, dass der Schmelzpunkt dieser Verbindung mit dem der reinen Base übereinstimmt, indess ist die mit Acetanhydrid erzeugte Verbindung grundverschieden in Aussehen und Eigenschaften von der Base. Eine Stickstoffanalyse ergab den Stickstoffgehalt der Acetverbindung:

0,2783 Substz. ergaben 23,4 Cbc. Stickstoff bei 17° C. u. 746 Mm B. = 9,57% N; berechnet 9,45% N.

Darstellung von α- und δ-Dioxybenzophenon.

Die Gewinnung des α-Dioxybenzophenons ist von Staedel [1]) beschrieben worden und giebt nach der beschriebenen Methode fast quantitative Ausbeute. Die mit Schwefelsäure gut angesäuerte und verdünnte Lösung des schwefelsauren α-Diamidobenzophenons wurde zum Sieden erhitzt und unter fortwährendem Sieden genau die berechnete Menge Nitrit einfliessen gelassen. Unter reichlicher Stickstoffentwicklung färbt sich die Flüssigkeit rot, entfärbt sich nachher jedoch wieder. Beim Erkalten scheidet sich das Phenol in feinen, weissen Nadeln aus. Nebenprodukte, wie sie bei später zu beschreibenden Phenolen gebildet werden, treten bei diesem nicht auf. Die Nadeln schmelzen bei 210°. Mit Kali geschmolzen giebt dieses Phenol Paraoxybenzoesäure und Phenol. Wie schon länger bekannt, befinden sich die beiden OH-Gruppen in Para-Stellung zur CO-Gruppe. Identisch ist das α-Dioxybenzophenon mit gleichen Produkten, die durch Spaltung von Aurin, Benzaurin, Phe-

1) Ann. Bd. 218. S. 354.

nolphtalein und Rosanilin beim Erhitzen mit Wasser der Ätzkali erhalten worden sind [1]).

2. δ-Dioxybenzophenon Schp. 142°.

Die Darstellung dieses Phenols wurde in ganz analoger Weise wie bei dem α-Dioxybenzophenon versucht, doch ist der Verlauf der Reaktion weniger glatt wie bei dem zuletzt genannten Isomeren. Versuche zeigten, dass es vorteilhaft ist, nur kleine Mengen von Base in einer Portion zu diazotiren. Da ein Vorversuch im Reagircylinder ein glattes Resultat ergeben hatte, wurde die Diazotirung von 10 Gramm des δ-Diamidobenzophenon, um eine grössere Menge Phenol zu erhalten, vorgenommen. Der Versuch geschah in der Weise, dass die Base in soviel Schwefelsäure gelöst wurde, so dass die Menge derselben die 2—3fache der theoretischen betrug. Auf ein Volum von ca. 600 Cbc. mit Wasser verdünnt, wurde zum Sieden erhitzt, und alsdann langsam genau die berechnete Menge Natriumnitrit in ca. 100 Cbc. Wasser gelöst aus einem Tropftrichter zufliessen gelassen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung färbte sich die Lösung rotbraun, und trübte sich, indem reichliche Mengen Zersetzungsprodukte in Form brauner, harziger Klümpchen sich abschieden. Nachdem alles Nitrit eingebracht, wurde noch kurze Zeit sieden gelassen, und alsdann durch ein Filter gegossen, worauf die harzigen Teile zurückblieben. Letztere Nebenprodukte waren in beträchtlicher Menge entstanden, und schlossen noch kleine Mengen Phenol ein, die durch Auskochen mit säurehaltigem Wasser ausgezogen wurden. Nach 24stündigem Stehen hatten sich aus dem Filtrate von der Diazotirung weisse Blättchen

1) Ber. 16. 1931.

abgeschieden, noch durchsetzt mit Harzpartikelchen. Dieselben wurden gesammelt, mit Alkohol, worin sie leicht löslich aufgenommen, und zur alkoholischen Lösung Wasser zugefügt bis zur beginnenden Trübung. Dabei scheidet sich bei einigem Stehen die Verunreinigung zuerst aus, und aus dem Filtrate fällt auf weiteren Wasserzusatz ein reineres Phenol aus. Die Ausbeute war bei diesem Versuch keine günstige. Aus 10 Gr. Base wurden nur wenige Dezigramme Phenol erhalten. In einem weiteren Versuch wurden 2 Gramm Base der Diazotierung unterworfen, was schon eine bessere Ausbeute gab. Das günstigste Resultat wurde erzielt, wenn nur $^1/_2$ Gr. des δ-Diamidobenzophenons in einer Portion behandelt wurde. Genannte Menge Base wurde in 60 Cbc. 5prozentiger Schwefelsäure in einem Kolben gelöst, und auf 5—600 Cbc. verdünnt zum Sieden erhitzt. Alsdann wurde eine Lösung von 0,32 Gr. Na NO^2 in 50 Cbc. Wasser während des Siedens einfliessen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich hellrot, und es entwickelte sich Stickstoff. Gegen Ende des Einfliessens der Nitritlösung trübte sich die Flüssigkeit etwas. Es wurde noch einige Momente sieden, und dann erkalten gelassen. Während der Reaktion wurde öfter umgeschüttelt. In gleicher Weise wurden 6 Portionen nebeneinander diazotirt. Beim Erkalten auf ca. 30—40° C. fing das Phenol an sich anfangs in weissgelben, krystallinischen Flocken, nachher in Blättern abzuscheiden. Die krystallinische Abscheidung wurde gesammelt, und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt, um die darin noch enthaltene geringe Menge Phenol zu gewinnen. Die erhaltenen Krystalle zeigten sich in Alkalien leicht löslich, und fielen daraus mit Säuren wieder aus. Sehr leicht wurden sie von Weingeist aufgenommen, wobei auch die kleinen Mengen bei

der Diazotirung entstandener Zersetzungsprodukte in Lösung gingen, und dem Weingeist eine rote Farbe erteilten. Nachdem die verunreinigenden Beimengungen in gleicher Weise, wie oben beschrieben, mit Wasser in Form einer rotbraun gefärbten Abscheidung niedergeschlagen waren, fiel das Phenol auf weiteren Wasserzusatz in Form fast weisser, schwach gelb gefärbter, glänzender Blätter aus. Nachdem aus der Mutterlauge der Weingeist ausgedunstet war, schied sich der Rest des noch enthaltenen Phenols in grossen Blättern aus. Auch kann man das rohe Phenol in weingeistiger Lösung durch Kochen mit Tierkohle, wodurch die rotfärbenden Produkte zurückgehalten werden, reinigen, indess ist damit immer ein Verlust an Phenol verknüpft. Die weingeistige Lösung auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum eingeengt, lässt das Phenol beim Erkalten in hellgelben Nadeln auskrystallisieren. Dasselbe ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Der Schmelzpunkt liegt bei 142°. Die Analyse dieses Körpers lieferte nachstehendes Resultat:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1791 Gr. Substz. gaben 0,4829 Gr. CO^2
= 73,53 % C; berechnet 72,89 %
und 0,0797 Gr. H^2O
= 4,98 % H; berechnet 4,672 % H.

Indem der Schmelzpunkt des von uns aus dem δ-Diamidobenzophenon dargestellten Dioxybenzophenon übereinstimmte mit einem gleichen Körper, welcher von Arthur Michael (Am. Jour. of Science. Vol. 5. 1883—1884. S. 81 u. ff.) gewonnen ist durch Condensation von Phenol und Salicylsäure mittels Zinntetrachlorid, so wurden wir veranlasst, die Darstellung des nach letzterer Methode

gewonnenen Phenols zu wiederholen, und beide zu vergleichen.

50 Gr. Phenol und 50 Gr. Salicylsäure wurden mit 40 Gr. Zinntetrachlorid im Ölbad 12—14 Stunden auf 115 bis 120°, endlich noch mehrere Stunden lang auf 125° erhitzt. Die Salicylsäure löste sich bald auf, die Flüssigkeit färbte sich gelb, allmählich braun. Nach mehrere Stunden währendem Erhitzen hatten sich gelbe Nadeln abgeschieden, und gegen Ende des Erhitzens war fast die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Aus dem Ölbade genommen, wurde die Krystallmasse in heisses Wasser gegossen, und alsdann das Phenol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Nach dem Erkalten wurde die noch beigemischte Salicylsäure mit kohlensauren Natrium gebunden, und der rotbraungefärbte Rückstand durch Filtration gesammelt. Derselbe wurde mit Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht, und alsdann aus der alkoholischen Lösung das Salicylphenol auf Zusatz von Wasser ausgeschieden. Die Abscheidung der beiden Phenole aus der weingeistigen Lösung durch Wasser erfolgt genau in gleicher Weise in den schon beschriebenen, schwach gelblich gefärbten Blättern. Die beiden Körper neben einander am Thermometer geschmolzen ergaben denselben Schmelzpunkt 142°. Es ist deshalb an der Identität unseres Dioxybenzophenons mit dem Salicylphenol von Michael nicht zu zweifeln.

Indem bei dem Salicylphenol von Michael die Stellung der beiden Hydroxyle als eine zur Ketongruppe in Ortho-para-Stellung befindliche feststeht, so ist damit auch für unser Phenol die Constitution ermittelt.

Das Diphenylmethan verhält sich also bei der Nitrirung ganz analog seinem Homologen, dem Diphenyl, welches entsprechend durch Nitriren in wesentlicher

Menge Diparadinitrodiphenyl giebt, und in geringer Menge das leichter lösliche Para-ortho-dinitrodiphenyl von Schulz Isodinitrodiphenyl genannt. (Schulz, Ann. 174, 221; Fock, Journ. 1882, 467; Fittig, Ann. 124, 267.)

Nitriren des Benzophenons.

Das verarbeitete Benzophenon wurde teils durch trockene Destillation von benzoesaurem Kalk, teils mittels der Friedel-Krafft'schen Synthese durch Eintragen von Aluminiumchlorid in eine Lösung von Carbonylchlorid in Benzol dargestellt. — Die Destillation des bei 160° getrockneten, vollkommen wasserfreien, benzoesauren Kalks geschah aus einer ca. 45 Ctm. langen, und 15 Ctm. breiten, kupfernen, sogenannten Fischretorte, mit einem Rohr für Abführung der Destillationsprodukte, und einem zweiten Rohr am entgegengesetzten Ende, durch das ein kräftiger Strom trockner Kohlensäure über die erhitzte Masse, zur raschen Ableitung der schweren Öldämpfe geleitet, wurde. In einer Destillation wurden 200 Gramm Ca-Salz verwendet, die auf dem Boden der Retorte ausgebreitet wurden. Nach der Reinigung der Retorte von dem meist sehr fest anhaftenden Calciumcarbonat, wurde eine neue Portion verarbeitet. Aus 1000 Gr. in ihr Calciumsalz verwandelter Benzoesäure wurden 220,0 Gr. reines Benzophenon erhalten. Bedeutend rascher als nach dieser Methode gewinnt man nach der zweiten Methode das Diphenylketon, aber die erhaltene Ausbeute war auch keine günstige. Zu dem in der 5—6fachen Menge Benzol gelösten Carbonylchlorid wird Aluminiumchlorid zugesetzt; indes geht durch die bei der Reaktion entwickelte Wärme viel unverändertes Phosgengas durch den Rückflusskühler verloren. Es ist vorteilhafter, nicht die ganze

Menge von Carbonylchlorid von vornherein der Reaktion auszusetzen, sondern die benzolische Lösung des Phosgengases dem Reaktionsgemisch in Portionen zufliessen zu lassen. Nachdem das rohe benzolfreie Benzophenon in einem Meyer'schen Luftbade destillirt war, wurde dasselbe wiederholt aus Alkohol krystallisirt, bis dass der Schmelzpunkt constant bei 48,5° lag. Um sicher zu sein, dass den Benzophonkrystallen kein Alkohol mehr eingeschlossen sei, wurde das Benzophenon vor der Nitrirung noch einmal in einer Nickelschaale geschmolzen, und auf ca. 100° erhitzt.

Als Salpetersäure (sp. Gr. 1,53) wurde anfänglich auch eine solche verwandt, die vorher, wie beim Diphenylmethan schon mitgeteilt, mit einem trocknen Luftstrome längere Zeit behandelt war, doch bietet dieselbe, wie spätere vergleichende Versuche mit nicht so behandelter Säure erwiesen, keine wesentlichen Vorteile.

Das Verhältnis der Salpetersäure zum angewandten Benzophenon war, dass auf 10 Gr. Keton, die in einer Portion nitrirt wurden, 100 Gr. HNO^3 kamen. Die Salpetersäure wirkt auf das Benzophenon nur träge ein. Bei dem portionenweise erfolgten Eintragen des Ketons färbt sich die Salpetersäure dunkel, und erwärmt sich etwas; Dämpfe von Untersalpetersäure traten kaum auf. Eine Ausscheidung von Nitrokörper, ähnlich wie bei dem Diphenylmethan findet nicht statt. Nachdem alles Keton der Salpetersäure zugesetzt, wurde dieselbe auf dem Wasserbade noch ca. 1 Stunde lang auf 55 bis höchstens 60° erwärmt. Bei einigen Versuchen, die angestellt wurden, in der Absicht zu erfahren, ob nicht das γ-Dinitrobenzophenon, das im Verhältnis zu den übrigen Isomeren in geringer Menge entsteht, nicht durch etwas höheres Erhitzen, bis auf etwa 80—85° in grösserer

Quantität entstände, was aber nicht der Fall war, hatte sich mit einem Teile des Nitroprodukts eine harzige Umwandlung vollzogen, während keine harzigen Anteile entstehen, falls die Temperatur unter 60° bleibt. Statt zu erwärmen, kann man auch mit demselben Erfolg die Salpetersäure mit dem Benzophenon eine Nacht lang stehen lassen.

100 Gr. Benzophenon wurden nachträglich noch in der Weise nitrirt, dass das Keton der Salpetersäure bei Kühlung mittels Kältemischung zugesetzt, und nachher eine Nacht über in bedecktem Gefässe stehen gelassen wurde. Bei diesem Versuch schien das γ-Dinitrobenzophenon allerdings in etwas grösserer Menge entstanden zu sein. Im Übrigen zeigte dieser veränderte Nitrirversuch in Bezug auf Menge und Art der Nitroverbindungen keine wesentliche Verschiedenheit. Ebenso war auch die Nitrirung mit einer Salpetersäure, der Phosphorpentoxyd [1]) zugesetzt war, nicht von einer Veränderung des Nitroprodukts begleitet. — Die entstandenen Nitroverbindungen wurden schliesslich durch Eingiessen in eine grosse Menge Wasser unter Umrühren abgeschieden. Dieselben fallen als ein gelblich-weisser, anfangs weicher, dickölіger Körper aus, der aber nach einigem Stehen mit Wasser spröde und fest wird. Nach der Trennung der Salpetersäure wurde das Nitroprodukt im Mörser zerrieben, und mit Wasser solange ausgewaschen, bis keine saure Reaktion mehr nachzuweisen war. Das rohe Nitroprodukt wurde alsdann einmal mit wenig Alkohol ausgekocht, um es von Spuren von etwa noch enthaltenen harzigen Körpers zu befreien, und hernach einige Male in Eisessig, worin es in der Wärme ziemlich leicht lös-

1) R. Weber, Journ. für prakt. Chem. N. F. 6, 342. 1873.

lich ist, umkrystallisiert. In dem aus letzterem Lösungsmittel abgeschiedenen Nitroprodukt erkannte man derbe Nadeln, die den Schp. 188° zeigten, also das γ-Dinitrobenzophenon vorstellen, doch die Hauptmenge bestand aus warzig-krümeligen, undeutlich krystallinischen Massen. Bei wiederholtem Umkrystallisiren änderten sich diese Verhältnisse nicht. Aber wenn auch Eisessig die Trennung der isomeren Dinitrobenzophenone nicht gestattet, so bietet die Krystallisation daraus den Vorteil, dass sie das Nitroprodukt reinigt, indem die vorher gelblichen Krystallmassen rein weiss werden. — Krystallisationsversuche mit Benzol, Toluol, Xylol etc. zeigten, dass die ausgeprägteste krystallinische Abscheidung aus Toluol erhalten wurde. Mit nicht sehr grosser Mühe erhielt ich aus den krystallinischen Massen durch mehrfaches Auflösen und Abscheidenlassen 14,0 Gr. derbnadel- oder säulenförmigen Körper vom Schp. 188°, d. i. γ-Dinitrobenzophenon. Letzteres nimmt besonders in Benzol hübsche Säulenform an mit regelmässigen Flächen und Winkeln. Diese Säulen sind schwerer löslich als die übrigen Isomeren des Dinitrobenzophenons, doch tritt dasselbe in dem Gemische nicht so hervor, als wenn die einzelnen isoliert in Lösung gebracht werden. Durch vorsichtiges langsames Anwärmen des Krystallgemisches mit Toluol blieben die Säulen bis zuletzt zurück, und wurden durch Abgiessen der Lösung gesammelt. Durch mehrfaches Wiederholen dieses Verfahrens wurde eine fast vollständige Trennung des nadelförmigen Körpers von der übrigen, noch ganz undeutlich in der Krystallform ausgeprägten, Hauptmenge erzielt. Schwieriger war es letztere, in warzig-krümeligen Massen sich abscheidende Produkt in einheitliche Krystallform überzuführen. Ich hielt diese Produkte anfänglich nur für ein

Gemenge von dem γ-Dinitrobenzophenon (Schp. 188°), von dem ein Teil schon isoliert und dem β-Dinitrobenzophenon (Schp. 148—149°), da ich nach den Arbeiten von Prätorius (Ann. Bd. 194 S. 349 u. ff.) nur mit diesen beiden glaubte rechnen zu müssen. Allein bei sehr oft wiederholtem Umkrystallisieren konnte ich Nadeln nicht mehr, oder doch nur in ganz verschwindender Menge mehr wahrnehmen, dagegen bemerkte ich stets tafelförmige Krystalle, die in Eigenschaften und Schmelzpunkt mit dem β-Dinitrobenzophenon von Staedel übereinstimmten. Daneben traten aber immer wieder Krystalle von flachsäulenförmiger Gestalt auf, deutlich unterschieden von den dünnen Tafeln und von einheitlichem Aussehen. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 125—126°. Die immer wieder von neuem versuchte Abscheidung aus Toluol gab mir keine andern Resultate. Ich sammelte darauf etwas mehr von diesen Krystallen, und krystallisirte sie für sich um. Der Schmelzpunkt blieb bei wiederholtem Umkrystallisiren constant 126°. Ich glaubte von da nicht mehr zweifeln zu dürfen, ein neues Nitroprodukt erhalten zu haben.

Durch das viele Umkrystallisiren, und die dadurch erhaltenen vielen Mutterlaugen war mein ursprüngliches Nitroprodukt sehr zersplittert, und die Verarbeitung aller der Mutterlaugen und ihrer Abscheidungsprodukte war eine sehr zeitraubende und mühsame. Die letzten Mutterlaugen waren stets dunkelbraun gefärbt, und hatten einen penetranten an Pyrrol erinnernden Geruch. Es ist das wohl auf im käuflichen Toluol enthaltene Pyrrolkörper zurückzuführen. Auch concentrierte Salzsäure mit käuflichem Toluol geschüttelt und stehen gelassen färbte sich braunschwarz. Es empfiehlt sich, die dunkel gefärbten krystallinischen Massen einmal in Eisessig sich

abscheiden zu lassen, wodurch sie dann wieder weiss werden.

Bei dem Krystallisiren war mir aufgefallen, dass aus der Ebene der undeutlich feinwarzigen Krystallmasse des Abscheidungsprodukts aus Toluol, mehr oder weniger grosse, oft daumenbreite Drusen hervorragten, welche sich bei genauer Betrachtung als aus kleinen, aber durchweg gleichartigen Krystallen zusammengesetzt zeigten. Diese Krystalle hatten immer den Schp. 125—128°. Ich trennte deshalb diese Drusen durch Ablösen rundum mit Hilfe eines Messers von der übrigen Krystallmasse und krystallisierte sie besonders um. Dieselben lieferten mir aus Toluol krystallisirt den im reinen Zustande bei 126° schmelzenden Körper in grösserer Menge. Ich erhielt auf diese Weise durch Sammeln der Krystalle 35,0 Gr. von diesem Körper.

Prätorius erwähnt (Ann. Bd. 194, S. 335), dass er aus den Mutterlaugen seiner Dinitrobenzophenone prismatische Krystalle erhalten habe, die den Schp. 115 bis 120° zeigten. Ich möchte glauben, dass diese, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande diesen nun isolirten neuen Nitrokörper des Benzophenons bedeuten. Dass von ihm dieser Körper damals übersehen worden, ist bei der Schwierigkeit, die die Trennung verursacht, leicht zu erklären, vielleicht aber auch ist bei der damaligen Nitrirung weniger von diesem Körper entstanden. — Die Analyse des bei 126° schmelzenden Nitrokörpers des Benzophenon gab folgende Zahlen:

1) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.
0,1973 Substz. gaben 0,4145 Gr. CO^2
= 57,29 % C; berechnet 57,35 % C.
u. 0,0538 Gr. H^2O
= 3,029 % H; berechnet = 2,94 % H.

2) Stickstoffbestimmung.

0,4521 Gr. Substz. lieferten 42 Cbc. N. bei 18,5° C. u. 744 Mm. B.

= 10,47 % N; berechnet = 10,29 % N.

Diese Werte geben die Zusammensetzung eines Dinitrobenzophenons.

Aus den noch übrigen Krystallmassen erhielt ich durch Krystallisation aus recht verdünnter toluolischer Lösung und langsames Abscheidenlassen, noch beträchtliche Mengen des bei 148—149° schmelzenden β-Dinitrobenzophenons, neben kleinen Mengen von dem bei 126° schmelzenden, nun als ε-Dinitrobenzophenon zu bezeichnenden Körper. — Ein späterer Versuch bei dem aus 100 Gr. Diphenylketon gewonnenes Nitroprodukt in seine Isomeren geschieden wurde, bestätigte meine erste Erfahrung, nämlich, dass es sehr vorteilhaft ist, und am schnellsten zur Trennung führt, mit ganz verdünnten Lösungen zu arbeiten, so dass erst nach längerem Stehen Krystalle sich abzuscheiden beginnen. Das säulenförmige γ-Dinitrobenzophenon scheidet sich besonders beim Einwerfen einiger Krystalle von diesem Körper in die recht verdünnte toluolische Lösung fast vollständig aus und muss die Lösung, sobald andere Krystalle auftreten, abgegossen werden. Die übrigen Isomeren der Dinitrobenzophenone scheiden sich bei öfterem langsamen Abscheidenlassen, teils wenigstens in so ausgeprägter Form aus, dass dieselben unschwer gesammelt werden können.

Die Trennung der 3 isomeren Dinitrobenzophenone ist immerhin, selbst nach Ermittlung der günstigsten Verhältnisse nicht ganz leicht. Die Löslichkeit derselben ist zu wenig verschieden, als dass dadurch grössere Vorteile bei der Trennung erzielt werden könnte. Verhältnismässig leicht gelingt die Scheidung des γ-Dinitrobenzo-

phenons. Selbiges ist für sich beträchtlich schwerer löslich als die übrigen Isomeren, indes tritt diese Schwerlöslichkeit in dem Gemisch derselben weniger hervor. In der Löslichkeit der anderen ist fast gar kein Unterschied. Sie fallen meist nebeneinander aus, es sei denn, dass durch einen Mehrgehalt von dem einen oder dem andern Körper, der reichlicher vorhandene zum Teil zuerst ausfiele. Der Menge nach entstehen beim Nitriren von Benzophenon ungefähr 45 % β-Dinitrobenzophenon; 15 % γ- und 30 % ε-Dinitrobenzophenon.

1) β-Dinitrobenzophenon Schp. 148—149° krystallisirt aus concentrirter Lösung in Toluol in farblosen Blättern oder Tafeln aus, aus verdünnter dagegen in äusserst charakteristischen Tafeln mit einer Zeichnung auf der einen Seite, ähnlich der Rückseite eines, in der Mitte seiner Länge durchschnittenen Briefcouverts.

2) γ-Dinitrobenzophenon Schp. 188°. Ein genaues Thermometer zeigte den Schmelzpunkt dieses Körpers bei 188° an, während der frühere Schmelzpunkt 189—190° angegeben ist. Es krystallisirt in schwach gelben Säulen besonders schön aus Benzol. Aus Eisessig krystallisirt er in derben weissen Nadeln.

3) ε-Dinitrobenzophenon Schp. 126°. Dasselbe krystallisirt aus Toluol in flächenreichen rhombischen Säulen.

Noch will ich anführen, dass ich versucht habe, das von Zincke (Ann. Bd. 159. S. 377), durch Oxydation von Diphenylmethan erhaltene bei 26—26,5° schmelzende Benzophenon darzustellen, welches in, dem monoclinen System angehörigen Krystallen krystallisirt, und eine physikalisch-isomere, labile Modifikation des gewöhnlichen, rhombischen Benzophenons darstellt, die bei der Berührung mit letzterem in diese stabile Form übergeht. Meine Ab-

sicht war, dieses bei 26—26,5 schmelzende Benzophenon zu nitriren, um zu erfahren, ob dasselbe nicht etwa andere Dinitroprodukte, wie das gewöhnliche Benzophenon gebe, und etwa solche, wie sie vom Diphenylmethan sich ableiten. Ich verfuhr wie Zincke an genannter Stelle beschrieben, erhielt jedoch nur das gewöhnliche Benzophenon. Aus 20,0 Diphenylmethan erhielt ich 10,0 Gr. Benzophenon. Die Nitrirung des auf diese Weise erhaltenen Benzophenons ergab bei der Behandlung, wie oben beschrieben, dieselben Dinitrobenzophenone.

Reduktion der drei isomeren Dinitrobenzophenone.

Die Reduktion geschah wie bei den entsprechenden Nitroprodukten aus Diphenylmethan mittels einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür, und gab auch hier gute Resultate.

1) β-Diamidobenzophenon aus β-Dinitrobenzophenon Schp. 148—149°. 20 Gr. zerriebenes Nitroprodukt wurden allmählig in eine siedende Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure eingetragen. Die Lösung geht rasch vor sich, und färbt sich etwas gelb. In der Hitze scheidet sich kein Zinndoppelsalz aus, doch ein beträchtlicher Teil beim Erkalten, und zwar in fast weissen, schönen Tafeln. In reinem Wasser ist das Zinndoppelsalz leicht löslich. Die Lösung des Zinndoppelsalzes wurde mit der Mutterlauge vereinigt, mit warmem Wasser auf ein Volum von ca. 6—7 Liter verdünnt, und der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Nach der vollständigen Ausfällung des Zinnes wurde das Filtrat eingedampft. Die nur noch ein Volum von etwa 6—700 Cbc. betragende stark saure Flüssigkeit liess bei

einigem Stehen den grössten Teil des β-Diamidobenzophenonchlorhydrats in prachtvollen, glimmerglänzenden, weissen Tafeln ausscheiden. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen. Die aus der Lösung des Chlorhydrats mit Ammoncarbonat ausgefällte Base krystallisirt bei wiederholtem Abscheidenlassen aus heissem Wasser, worin sie nicht schwer löslich ist, in nahezu ganz weissen, seideglänzenden Nadeln. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in schwachgelb gefärbten, glänzenden Nadeln. Dieselben haben den Schmelzpunkt 170 bis 171°. Der Schmelzpunkt dieser Base ist früher zu 165° angegeben, wahrscheinlich wird die damalige Base kleine Mengen von ε-Diamidobenzophenon enthalten haben, die den Schmelzpunkt etwas erniedrigten.

Acetverbindung des β-Diamidobenzophenons Schp. 226—227°. 3 Gr. Base wurden in 6 Gr. Essigsäureanhydrid eingetragen, worin die Lösung unter schwacher Braunfärbung vor sich geht. Nachher wurde etwas erwärmt. Plötzlich trat eine heftige Reaktion ein unter Sieden der Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugesetzt, wobei die neu entstandene Verbindung krystallinisch ausfällt. Dieselbe ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, und krystallisirt daraus in prachtvollen, weissen, sechsseitigen Doppelpyramiden. Dieselben schmelzen bei 226—227°.

γ-Diamidobenzophenon aus γ-Dinitrobenzophenon Schp. 188°. Die Überführung dieses Dinitrokörpers in sein entsprechendes Amidoderivat geschah in gleicher Weise wie vorher. Die Lösung trat anfänglich leicht ein, doch färbte sich die Flüssigkeit etwas mehr dunkel als bei den früheren Reduktionen. Die Reduktion der letzten Portionen Nitrokörper ging langsamer vor sich. Beim Abkühlen der Reduktionsflüssigkeit schied

sich ebenfalls Zinndoppelsalz aus. Die stark verdünnte Lösung wurde sodann mit der Mutterlauge vereinigt der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Die starke Verdünnung der zinnhaltigen Lösung ist notwendig, um eine Ausfällung des Zinns zu erreichen, indem in weniger verdünnten Lösungen die Salzsäure die Fällung verhindert. Die zinnfreien, gelb gefärbten Filtrate wurden eingedampft, zuletzt unter Einleiten von Schwefelwasserstoff behufs Verhütung von Zersetzung. Mit kohlensaurem Ammon fällt aus der Lösung des Chlorhydrats die freie Base in gelblichen, schuppigen Blättern aus. Dieselben sind in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich, und krystallisiren daraus in hübschen gelben Blättern. In Alkohol ist die Base zu leicht löslich, um gut daraus krystallisirt werden zu können. Auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung bis zur beginnenden Trübung, Auflösen der Trübung mittels schwachen Erwärmens und Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure, scheiden sich glänzende hellgelbe Blätter aus. Prachtvolle Krystalle werden aus benzolischer Lösung, worin die Base ziemlich leicht löslich ist, erhalten. Dieselben haben die Form glänzend gelber 4seitiger Säulen mit abgestumpften Ecken. Sie haben den Schp. 134 bis 135°, früher ist der Schmelzpunkt 131° angegeben. Das Chlorhydrat krystallisirt in kleinen harten, körnigen Tafeln. Dieselben sind leicht löslich in reinem Wasser, schwer in stark saurem Wasser.

Mit Schwefelsäure bildet die Base ein leicht lösliches, saures Salz. Das neutrale Salz wird erhalten, indem man zur Base soviel verdünnte Schwefelsäure zusetzt, dass noch etwas Base ungelöst bleibt und nachher die Lösung auf ein kleines Volum eindampft. Das neutrale Sulfat

bildet rötlich gefärbte prismatische Krystalle, die zu grösseren Prismen vereinigt sind.

Diacet-γ-diamidobenzophenon Schp. 168°. Base und Acetanhydrid werden zusammengebracht, nachher noch etwas erwärmt. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugesetzt. Bei einigem Stehen schied sich die Acetverbindung in schönen regelmässigen Krystallen aus. Einmal aus Alkohol krystallisirt stellen sie prächtige, weisse monocline Säulen oder Tafeln vor. Dieselben schmelzen bei 168° (früherer Schp. 165,5°).

ε-Diamidobenzophenon aus ε-Dinitrobenzophenon Schp. 126°. Bei der Reduktion dieser Dinitroverbindung wurden die Verhältnisse eingehalten wie bei den früheren. Die Lösung des Nitroprodukts geht etwas langsamer vor sich, als bei den andern. Es ist deshalb die Nitroverbindung trocken, und recht fein zerrieben anzuwenden, damit sie sich unter Schütteln leicht verteilt, und keine Klümpchen bildet, die sehr langsam in Lösung gehen. Sehr bald scheidet sich, ähnlich wie bei dem aus Diphenylmethan dargestellten δ-Dinitrobenzophenon, schon während des Siedens Zinndoppelsalz aus welches jedoch, wie ein Probeversuch zeigte, sich beim Verdünnen mit der mehrfachen Menge Wasser und Erwärmen wieder löst. Nachdem alles Keton eingetragen, wurde die breiige Mischung noch einige Zeit sieden gelassen, und währendem noch einige Stückchen metallisches Zinn zur möglichst vollständigen Reduktion zugefügt. Bei dem Erkalten fiel das Zinndoppelsalz nahezu vollständig in farblosen Tafeln aus. In der Mutterlauge blieb kaum etwas. Das von der Mutterlauge getrennte Zinndoppelsalz wurde in heissem Wasser, worin es beträchtlich schwerer löslich als die entsprechenden isomeren Verbindungen, gelöst, mit viel Wasser verdünnt, und

Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die vom Zinn befreiten intensiv gelben Filtrate wurden in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre eingedampft auf ein kleines Volum, und schieden beim Erkalten das ε-Diamidobenzophenonchlorhydrat in gelbbraunen, kleinen, aber regelmässigen Tafeln aus. Aus der Mutterlauge von den Krystallen wurde die freie Base durch Einfiltriren in eine Lösung von Ammoncarbonat gefällt. Das Chlorhydrat ist sehr leicht löslich in Wasser, und zwar mit intensiv gelber Farbe. Ammoncarbonat scheidet aus dieser Lösung die Base in gelben krystallinischen Flocken aus. Die Mutterlaugen enthalten noch etwas Base in Lösung und kann dieselbe durch Ansäuren, Eindampfen und nachheriges Ausfällen gewonnen werden. In Wasser ist die Base etwas löslich, doch ist Wasser kein geeignetes Lösungsmittel zur Krystallisation wegen des niedrigen Schmelzpunkts des ε-Diamidobenzophenons, indem dasselbe über seinen Schmelzpunkt erhitzt leicht verharzt. Sehr leicht ist die Base in Alkohol, und zwar mit gelber Farbe löslich, doch zu leicht löslich, um daraus vorteilhaft krystallisirt werden zu können. Auf Zusatz von Wasser zur kalten alkoholischen Lösung bis eine dauernde Trübung von ausgeschiedener Base erscheint, Erwärmen bis zur wieder stattgehabten Lösung, und Stehenlassen über Schwefelsäure, scheiden sich schöne, intensiv gelbe, derbe Nadeln aus. Durch weiteren Zusatz von Wasser zur alkoholischen Mutterlauge gewinnt man den Rest der Base. Die Nadeln schmelzen bei 80°.

1) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:
0,2018 über Schwefelsäure getrockneter Substz. gaben
0,5409 Gr. CO^2
= 73,09 % C.; berechnet 73,58 % C.;
und 0,1041 Gr. H^2O

= 5,73 % H; berechnet = 5,66 % C.

2) Stickstoffbestimmung:

0,2466 Substz. lieferten 28,5 Cbc. N. bei 16° C. und 754 Mm. B.

= 13,36 % N.; berechnet 13,21 % N.

Acetverbindung des ε-Diamidobenzophenons. Acetanhydrid wirkt auf diese Base unter starker Wärmeentwicklung ein. Um nicht zu viel harzige Nebenprodukte durch Überhitzung zu erhalten, verfährt man praktisch folgendermassen: In etwas überschüssiges Essigsäureanhydrid, das sich in einem durch kaltes Wasser gekühlten Becherglase befindet, trägt man langsam die Base ein, ohne dass bedeutende Erwärmung eintritt. Die Base löst sich unter Braunfärbung der Flüssigkeit rasch auf. Nachdem alles gelöst, wurde noch gelinde erwärmt, und nach dem Erkalten etwas Wasser zugegeben und sodann Weingeist. Nach einigem Stehen im Exsiccator war die Acetverbindung in prächtigen kleinen Säulen ausgeschieden, die aus Weingeist noch einmal umkrystallisirt wurden. Ihr Schp. ist 167°.

0,38625 Substz. gaben 33 Cbc. Stickstoff bei 16° C und 742 Mm. B.

= 9,72 % N; berechnet = 9,45 % N.

Darstellung von β-, γ- und ε-Dioxybenzophenon aus den entsprechenden Diamidoverbindungen.

Die Gewinnung dieser 3, direkt vom Benzophenon sich ableitenden Dioxybenzophenone geschah in der gleichen Weise wie bei den aus dem Diphenylmethan dargestellten α- und δ-Isomeren. Aber nur bei dem β-Dioxybenzophenon war der Verlauf ein glatter, so dass Zersetzungsprodukte nicht auftraten. Dagegen sind die

Reaktionen bei dem γ- und ε-Phenolen von der Entstehung von beträchtlichen Mengen von Nebenprodukten begleitet, von denen die Trennung nicht ganz leicht ist. Wie es scheint sind es hauptsächlich Azokörper, die nebenbei gebildet wurden.

β-Dioxybenzophenon Schp. 162—163°. Dieses Phenol ist schon länger bekannt, und von Staedel dargestellt worden. (Ann. Bd. 218. S. 356.) Falls das β-Diamidobenzophenon frei ist von den isomeren Körpern, besonders dem ε-Diamidobenzophenon, so ist der Verlauf glatt und ohne Nebenprodukte. 0,5 Gr. β-Diamidobenzophenon wurden in 75 Cbc. 5 %iger Schwefelsäure gelöst, und auf 5—600 Cbc. verdünnt zum Sieden erhitzt, alsdann genau die berechnete Menge (0,32) Natriumnitrit in etwa 100 Cbc. Wasser gelöst, unter Sieden allmählig zufliessen gelassen. Unter Rotfärbung der Lösung entwickelt sich reichlich Stickstoff, nachher jedoch wird die Lösung wieder farblos, nur trübt sie sich gegen Ende der Reaktion etwas. Das entstandene β-Dioxybenzophenon ist in Wasser leichter löslich als seine Isomeren, und muss deshalb die Reaktionsflüssigkeit zur Gewinnung des Phenols mit Äther ausgeschüttelt werden. Bei Verdunstung des Äthers bleibt das β-Dioxybenzophenon als ein fast farbloser, in compakten Krystallen krystallisirter Körper zurück. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird er vollständig rein erhalten. Er schmilzt bei 162—163°.

γ-Dioxybenzophenon Schp. 115°. Der Verlauf der Reaktion bei Gewinnung des Phenols aus dem γ-Diamidobenzophenon auf dem Diazowege ist stets von der Entstehung von Nebenprodukten begleitet, von denen das reine Phenol schwer vollständig zu scheiden ist. Die Darstellung wurde auf verschiedene Weise versucht. Einmal geschah die Diazotirung in der Kälte, und die

Zersetzung der entstandenen Diazoverbindung mittels raschen Erwärmens bis zur Siedehitze, unter Einleiten von Wasserdampf; das andere Mal, wie bei den früheren Isomeren, indem man die Nitritlösung bei Siedehitze zur schwefelsauren Amidoverbindung zufügte. Beide Methoden gaben keine glatten Resultate, wenn auch die letztere Methode als die bessere sich erwies. Vorteilhaft ist es auch hier die Reaktion nur mit einer kleinen Menge Base in einer Portion vorzunehmen.

In dem ersten Versuch wurde $^1/_2$ Gr. reinstes γ-Diamidobenzophenon mit 75 Cbc. 5 %iger Schwefelsäure in Lösung gebracht und auf 6—700 Cbc. verdünnt. Unter Zufügen von einigen Stückchen Eis und öfterem Durchschütteln wurde die berechnete Menge Nitrit in ca. 100 Cbc. Wasser gelöst, zugesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich rot, eine Ausscheidung hatte nicht statt. Nach einigem Stehen wurde dann die Zersetzung der gebildeten Diazoverbindung mittels raschen Einleitens von Wasserdampf in den mit Kühler verbundenen Kolben bewirkt. Unter Stickstoffentwicklung färbte sich die Flüssigkeit dunkelbraun, und ein brauner Körper wurde abgeschieden. Auch mit dem Wasserdampf war ein kleiner Teil des Phenols übergegangen, denn im Destillat schieden sich schwach gelblich gefärbte Flocken ab. Die braune Abscheidung wurde durch Filtration gesammelt, und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt, um das noch enthaltene Phenol zu gewinnen. Bei der Behandlung der durch Diazotirung erhaltenen Produkte erwies sich aber nur ein Teil in verdünnter Natronlauge löslich, selbst beim Erhitzen mit Natronlauge. Der gelbbraune unlösliche Rückstand von der Behandlung mit dem Alkali war in Alkohol löslich, und krystallisierte daraus in Nadeln. Dieser Körper wurde nicht weiter untersucht. Die Lö-

sung in Natronlauge schied auf Zusatz von Säuren das Phenol in feinen gelben Nadeln aus.

Eine etwas bessere Ausbeute wurde erzielt, wenn das Nitrit in die siedende Lösung eingetragen wurde. Der Kolben wurde allemal mit Kühler verbunden wegen der Flüchtigkeit des Phenols mit Wasserdämpfen. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit und Stehenlassen über Nacht hatte sich aus der hellgelb gefärbten Lösung eine reichliche Abscheidung gebildet in Form gelbbrauner Flocken. Dieselben wurden gesammelt, und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Nachdem der Äther abdestillirt, wurde der Rückstand mit verdünnter Natronlauge aufgenommen unter geringer Erwärmung, desgleichen auch die flockige Abscheidung. Es zeigte sich, dass bei dieser Behandlungsweise von dem in Natronlauge unlöslichen Körper etwas weniger entstanden war, als bei dem oben beschriebenen Versuch. Das Phenol bildet mit Natronlauge ein besonders in überschüssiger Natronlauge ziemlich schwer lösliches Natronsalz. Die Lösung des Phenolnatriums scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Phenol bei einigem Stehen in leichten, gelblichen, voluminösen Flocken aus, die, mit der Lupe betrachtet, als Nadeln sich erwiesen. Dieselben wurden gesammelt, und mit Alkohol, worin sie leicht löslich, aufgenommen. Auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung trübt sich die Flüssigkeit, und scheidet nach einigem Stehen gelbe Nadeln ab. Dieselben wurden noch einmal mit Alkohol aufgenommen, und durch Zufügen von Wasser abgeschieden. Die in trocknem Zustande rötlichgelben Nadeln schmelzen bei 115°. Wird eine Lösung des Phenols in Äther in einem Proberöhrchen langsam verdunsten gelassen, so scheiden sich Krystalle von säulenartigem Habitus aus.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:
0,2025 Substz. gaben 0,5451 Gr. CO^2
= 73,40 % C.; berechnet = 72,89 % C.
und 0,0857 Gr. H^2O
= 4,706 % H; berechnet 4,672 % H.
ε-Dioxybenzophenon Schp. 121—122°.

In jedem Versuch wurden auch bei diesem Körper nur $^1/_2$ Gr. Base in einer Portion, aber 6 Portionen neben einander diazotirt. Die Base wurde in 75 Cbc. 5%iger Schwefelsäure gelöst, auf ca. 6—700 Cbc. verdünnt, und die berechnete Menge $NaNO^2$ in wässriger Lösung zufliessen gelassen, und zwar ebenfalls bei Siedhitze, da sich auch bei diesem Phenol ergeben hatte, dass es günstiger sei und weniger Nebenprodukte entstehen, wenn das Nitrit bei Siedetemperatur der Lösung der schwefelsauren Base zugesetzt, als wenn die in der Kälte gebildete Diazoverbindung durch Kochen nachher erst zersetzt wird. Die Flüssigkeit färbt sich während dem Einfliessen des Nitrits rot unter Entwicklung von Stickstoff, und gegen Ende der Reaktion wurde sie auch etwas trübe durch Ausscheidung von kleinen Mengen harziger Teile. Nachdem die Flüssigkeit über Nacht gestanden, hatte sich eine braune, mehr oder weniger krystallinische Abscheidung gebildet, untermischt mit farblosen Krystallen. Letztere waren aber nicht in allen Kolben in gleicher Menge gebildet. Der Niederschlag wurde von der Flüssigkeit getrennt. Letztere, welche noch ziemlich viel Phenol gelöst enthält, wurde sodann mit Äther ausgeschüttelt, und der Äther abgedunstet, der Rückstand gleich dem Niederschlag mit verdünnter Natronlauge aufgenommen, worin mit roter Farbe Lösung stattfand. Durch Zusatz von Säuren fällt aus der Lösung das Phenol in gelbrötlichen Flokken aus. Dem Phenol haftet stets ein roter Körper an

wahrscheinlich eine bei der Diazotirung mitentstandene Azoverbindung, von der dasselbe nur schwierig vollständig zu trennen ist. Durch Behandlung des Phenols mit Essigäther, worin das Phenol sich löst, die rote Beimengung jedoch nicht, gelingt eine Trennung einigermassen. In Weingeist ist das Phenol sehr leicht löslich. Durch Zusatz von Wasser zur weingeistigen Lösung scheidet sich das ε-Dioxybenzophenon aus, doch darf man stets nur kleine Mengen Wasser auf einmal zu der mit Eis gekühlten Phenollösung zufügen, da dasselbe sonst sehr leicht als öliger Körper ausfällt, der erst nach einiger Zeit wieder erstarrt. Fügt man jedesmal das Wasser vorsichtig bis zur beginnenden Trübung zu, so fällt ein Teil des Phenols bei einigem Stehen in fast weissen Krystallen aus. Durch weiteres Zufügen von Wasser in derselben Weise gewinnt man das Phenol zum grössten Teile. Es krystallisirt in farblosen Prismen, die aber an der Luft gern einen etwas rötlichen Farbenton annehmen. Dieselben schmelzen bei 121—122°. Bei langsamem Verdunsten einer ätherischen Lösung des ε-Dioxybenzophenons im Proberöhrchen krystallisirt es in schön ausgebildeten Tafeln.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1551 Gr. Substz. lieferten 0,4138 Gr. CO^2
= 72,755 % C.; berechnet 72,89 % C.
u. 0,0660 Gr. H^2O
= 4,727 % H; berechnet 4,672 % H.

Diese Zahlen geben die Zusammensetzung eines Dioxybenzophenons.

Es hätte nahe gelegen zu erwarten, dass analog wie Diphenylmethan oxydirt das gewöhnliche rhombische Benzophenon giebt, die Oxydation der beiden isomeren Dinitrodiphenylmethane wenigstens das eine oder andere Dinitrobenzophenon ergeben würde, identisch mit einem der drei durch direkte Nitrirung des Benzophenons erhaltenen Dinitrobenzophenone. Wie diese Untersuchung aber gezeigt hat, ist das nicht der Fall, sondern die aus Diphenylmethan gewonnenen beiden Dinitrobenzophenone, sind durchaus verschieden, für sich sowohl, wie in ihren Derivaten von den aus Benzophenon durch direkte Nitrirung erhaltenen drei isomeren Dinitrobenzophenonen. α-Dinitrodiphenylmethan giebt ein Dinitrobenzophenon, das bei 189–190° schmilzt; aus Benzophenon wird das bei 188°, in den geschmolzenen Zustand übergehende, γ-Dinitrobenzophenon erhalten. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man an die Identität der beiden glauben. Aber die Vergleichung bei der Krystallisation zeigt die vollständige Verschiedenheit der beiden Körper, abgesehen von dem grossen Unterschied, den die isomeren Derivate der beiden zeigen.

Was die Constitution der 5 isomeren Dinitrobenzophenone betrifft, so ist dieselbe bei den aus Diphenylmethan gewonnenen beiden Isomeren klargestellt. Das α-Dinitrobenzophenon giebt ein Dioxybenzophenon, welches identisch ist mit einem gleichen Produkt, das durch Spaltung von Rosanilin mittels Erhitzen mit Kalilauge entsteht. Da nun im Rosanilin die Stellung der Amidogruppen als eine in Parastellung befindliche angenommen wird, so kann auch bei dem Dioxybenzophenon die Stellung der beiden OH-Gruppen keine andere sein. Das zweite aus dem Diphenylmethan gewonnene δ-Dinitro-

benzophenon giebt ein Dioxybenzophenon, welches mit dem Salicylphenol von Michael identisch, demgemäss stehen die beiden Hydroxyle in Ortho-parastellung. Über die Constitution der drei, vom Benzophenon unmittelbar sich ableitenden Dinitroderivate werden die Untersuchungen fortgesetzt.

Nachstehende Zusammenstellung möge einen Überblick bieten über die verschiedenen isomeren Verbindungen und ihre genetische Beziehung.

	aus Diphenylmeth.	aus Benzophenon		aus Diphenylmeth.	aus Benzophen.
	α -*p*-*p*.	β.	γ.	δ -*o*-*p*.	ε.
Dinitrodiphenylmethan	Farblose Nadeln 183° [1])			Hellgelbe Prismen 118—119°	
Diamidodiphenylmethan	Tafeln 85°			Farblose Tafeln 88°	
Diacetyldiamidodiphenylmethan	Schiefwinklige dicke glänzende Krystalle 228°			Farblose Blätter 218—219°	
Dioxydiphenylmethan	Blätter 158°				
Dinitrobenzophenon	Farblose Nadeln 189°	Dicke Tafeln 148—149°	Farblose Säulen 188°	Farblose Säulen 196—197°	Flächenreiche rhombische Säulen 126°
Diamidobenzophenon	Farblose Nadeln 239°	Goldglänzende Nadeln 170—171°	Gelbe glänzende Säulen 134—135°	Derbe gelbe Nadeln 128—129°	Derbe gelbe Nadeln 80°
Diacetyldiamidobenzophenon	Feine weiße Nadeln 235°	Sechsseitige Doppelpyramiden 226—227°	Monocline Säulen 168°	Rhombische Tafeln 128—129°	Farblose Säulen 167°
Dioxybenzophenon	Feine weiße Nadeln 210°	Kompakte farblose Krystalle 162—163°	Röthlichgelbe Nadeln 115°	Hellgelbe Blättchen 142°	Farblose Prismen 121—122°

1) Die Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte.